E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

REFERATIVA

ianuarie 1978
1
vol. 29 · pag. 1–104

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

ROMANIA'S CHEMICAL INDUSTRY

participates yearly in 35 international fairs and exhibitions

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ianuarie 1978
1
vol. 29 • pag. 1–104

* * *

La aniversarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu – înaltă cinstire, dragostea fierbinte a întregii naţiuni 5

M. FLORESCU

Noi coordonate ale progresului industriei chimice Româneşti 12

I. ILIUŢĂ, I. DRIMUŞ şi M. PREDA

Sinteze de argile organofile. I. Materii prime şi cercetări preliminare 17

C. HAGIU şi C. CALISTRU

Cercetări asupra procesului de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalaţiilor de acid azotic. I 22

G. NIAC

Puterea calorifică efectivă, o mărime utilă pentru caracterizarea calorică unitară a combustibililor gazoşi, lichizi şi solizi 27

O. RADU şi C. GHEORGHIU

Arseniuri binare 32

FL. CHIRIAC

Procesele hidraulice şi termice în sistemul multifazic format din picături de apă şi aer 40

V. PAMFIL

Calculul echilibrului lichid–vapori cu un minicalculator programabil 48

I. T. IVAN

Modele pentru conducerea optimă a proceselor tehnologice discontinue 51

M. MOSCOVICI, G. NĂNESCU şi I. CIOBANU

Studiul filtrării lichidelor de biosinteză a unor antibiotice 55

V. I. POP

Eliminarea acizilor sulfonici prin precipitare cu clorură de calciu din ape reziduale 60

D. MOISIL, D. ANGHELESCU şi D. MITAN

Unele aspecte privind adaptarea metodei elipsometrice la studiul proceselor de coroziune 63

D. MUNTEANU, M. TOADER şi M. LAIBER

Studiul structurii copolimerilor grefaţi ai poli(etilenei) cu acetatul de vinil, prin spectroscopie în infraroşu 67

A. POP, P. DUMITRESCU şi R. BULĂCEANU

Analiza prin spectrometrie de masă a unor catalizatori de platină pe suport de γ-alumină 73

L. CHIRICĂ, L. VASILIU, C. MOISA şi P. HEINISCH

Aplicaţii ale spectroscopiei de absorbţie la studiul dispersiilor de coloranţi 75

L. VLĂDESCU

Separarea şi concentrarea fierului din săruri de bariu cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni 80

SCURTE COMUNICĂRI

I. GEORGESCU, M. R. PETRESCU şi C. SÎRBU

Obţinerea fluorurii de sodiu de înaltă puritate 83

HINTS MIKLÓS

Contribuţii la studiul descompunerii dolomitului 84

● **Perfecţionare profesională: Recipiente sub presiune solicitate în domeniul elastoplastic** 85
● **Noutăţi pe meridiane** 89 ● **Cronică** 54 ● **Recenzii** 26, 96, 97,
● **Brevete** 79, 82, 88 ● **Documentare** 98

CONTENTS

* * *

The 60-th Anniversary of President Nicolae Ceaușescu 5

M. FLORESCU

New Co-ordinates of the Progress Achieved by the Romanian Chemical Industry 12

I. ILIUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Clay Syntheses. I. Raw Materials and Preliminary research Work 17

C. HAGIU, C. CALISTRU

Research into the Reduction Process of Nitrogen Oxides from Residual Gases Produce by Nitric Acid Installations. I 22

G. NIAC

The Ultimate Heating Value – a Parameter of Great Importance for the Characterization of Gaseous, Liquid and Solid Fuels 27

O. RADU, C. GHEORGHIU

Binary Arsenides 32

FL. CHIRIAC

Hydraulic and Thermal Processes with a Multi-phase System Formed by Water Drops and Air Particles 40

V. PAMFIL

Computation of Liquid-vapour Equilibrium by a Programme-oriented Minicomputer 48

I. T. IVAN

Models for Best Management of Discontinuous Technological Processes 51

M. MOSCOVICI, G. NĂNESCU, I. CIOBANU

Study on Filtration of Biosynthesis Liquids of a Few Antibiotics 55

V. I. POP

Elimination of Sulphonic Acid by Calcium Chloride Precipitation from Residual Waters 60

D. MOISIL, D. ANGHELESCU, D. MITAN

Some Remarks on the Use of Ellipsometry in the Study of Corrosion Processes 63

D. MUNTEANU, M. TOADER, M. LAIBER

Study of Poly(ethylene)-vinyl Acetate Graft Co-polymer Structure by IR Spectroscopy 67

A. POP, P. DUMITRESCU, R. BULĂCEANU

Analysis by Mass Spectroscopy of Reforming Catalysts on γ-Alumina Support 73

L. CHIRICĂ, L. VASILIU, C. MOISA, P. HEINISCH

Applications of Absorption Spectroscopy to Dye Dispersion Study 75

L. VLĂDESCU

Separation and Concentration of Iron from Barium Salts by Means of Ion Exchanging Resins 80

BRIEF REPORTS

I. GEORGESCU, M.R. PETRESCU, C. SÎRBU

How to Obtain High Purity Sodium Fluoride 83

HINTS MIKLÓS

Contribution to the Study of Dolomite Decomposition 84

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

К 60-летию президента СРР Николае Чаушеску 5

М. ФЛОРЕСКУ

Новые координаты в прогрессе Румынской химической промышленности. 12

И. ИЛИУЦЭ, Т. ДРИМУШ и М. ПРЕДА

Синтез органофильных глин. I. Сырьё и предварительные исследования. 17

К. ХАДЖИУ и К. КАЛИСТРУ

Изучение процесса восстановления окисей азота, содержащихся в остаточных газах установок азотной кислоты. I. 22

Г. НИАК

Конечная теплотворная способность — полезная величина единой термической характеристики газообразных, жидких и твёрдых топлив. 27

О. РАДУ и К. ГЕОРГИУ

Двухкомпонентные арсениды. 32

ФЛ. КИРИАК

О гидравлических и термических процессах в многофазной системе, образованной из водяных капель и воздуха. 40

В. ПАМФИЛ

Расчет равновесия жидкость-пар при помощи программируемого миникалькулятора. 48

И. ИВАН

Модели для оптимального управления периодических технологических процессов. 51

М. МОСКОВИЧ, Г. НЭНЕСКУ и И. ЧОБАНУ

Изучение фильтрования жидкостей биосинтеза некоторых антибиотиков. 55

В. И. ПОП

Удаление сульфоновых кислот из сточных вод осаждением хлористым кальцием. 60

Д. МОЙСИЛ, Д. АНГЕЛЕСКУ и Д. МИТАН

Некоторые аспекты применения элипсометрического метода в исследовании коррозионных процессов. 63

Д. МУНТЯНУ, М. ТОАДЕР и М. ЛАЙБЕР

Изучение структуры привитых сополимеров полиэтилена с винилацетатом с помощью инфракрасной спектроскопии. 67

А. ПОП, П. ДУМИТРЕСКУ и Р. БУЛЭЧАНУ

Масс-спектрометрический анализ некоторых платиновых катализаторов на носителе γ-окиси алюминия. 73

Л. КИРИКЭ, Л. ВАСИЛИУ, К. МОЙСА и П. ХАЙНИШ

Применение спектроскопии абсорбции при изучении дисперсий красителей. 75

Л. ВЛЭДЕСКУ

Выделение и концентрирование железа из солей бария с помощью ионообменных смол. 80

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ДЖОРДЖЕСКУ, М. Р. ПЕТРЕСКУ и К. СЫРБУ

Получение фтористого натрия высокой чистоты. 83

ХИНТС МИКЛОС

О процессе разложения доломита 84

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România,

INHALT

* * *

Das 60 jährige Jubileum des Presidenten Nicolae Ceaușescu 5

M. FLORESCU

Neue Koordinaten des Fortschritts der chemischen Industrie Rumäniens 12

I. ILIUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Synthese der organophilischen Tone. I. Rohstoffe und Präliminar-Forschungen 17

C. HAGIU, C. CALISTRU

Forschungen über den Reduktionsprozess der Stickstoffoxyde in Abgasen der Anlagen für die Herstellung der Salpetersäure. I 22

G. NIAC

Endheizkraft, ein Nutzwert für die einheitliche Heizwertkennzeichnung der gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffe 27

O. RADU, C. GHEORGHIU

Binäre Arsene 32

FL. CHIRIAC

Hydraulische und thermische Prozesse im mehrphasischen aus Wassertropfen und Luft gebildeten System 40

V. PAMFIL

Berechnung des Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichts mit einem programmierbaren Minikomputer 48

I. T. IVAN

Modelle für die optimale Führung der diskontinuierlichen technologischen Prozesse 51

M. MOSCOVICI, G. NĂNESCU, I. CIOBANU

Untersuchung der Filtrierung der Biosyntheseflüssigkeiten einiger Antibiotika 55

V.I.POP

Entfernung der Sulfonsäuren durch das Anfällen mit Calziumchlorid aus den Abwässern 60

D. MOISIL, D. ANGHELESCU, D. MITAN

Einige Aspekte der Anpassung des ellipsometrischen Verfahrens an die Untersuchung der Korrosionsprozesse 63

D. MUNTEANU, M. TOADER, M. LAIBER

Gefügeuntersuchung der gepfropften Mischpolymere des Poly (Äthylens) mit Vinylazetat durch IR-Spektroskopie 67

A. POP, P. DUMITRESCU, R. BULĂCEANU

Analyse einiger Platinkatalysatoren auf γ-Aluminiumoxydträgern durch Massenspektrometrie 73

L. CHIRICĂ, L. VASILIU, C. MOISA, P. HEINISCH

Anwendung der Absorbtionsspektroskopie bei der Untersuchung der Farbstoffdispersionen 75

L. VLĂDESCU

Trennung und Konzentration des Eisens aus Bariumsalzen mittels Ionenaustauschharzer 80

KURZNACHRICHTEN

I. GEORGESCU, M.R. PETRESCU, C. SÎRBU

Gewinnung hochreinen Natriumfluorids 83

HINTS MOKLÓS

Beiträge zum Studium der Dolomitzersetzung 84

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

SOMMAIRE

* * *

La 60-ème anniversaire du Président Nicolae Ceaușescu 5

M. FLORESCU

Nouvelles coordonnées du progrès de l'industrie chimique roumaine 12

I. ILIUȚĂ. I. DRIMUȘ, M. PREDA

Synthèse d'argiles organophiles. I. Matières premières et recherches préliminaires 17

C. HAGIU, C. CALISTRU

Etude du processus de réduction des oxydes d'azote contenus dans les gaz résiduaires des installations d'acide nitrique. I. 22

G. NIAC

Capacité calorifique finale — une grandeur utile à la caractérisation calorique unitaire des combustibles gazeux, liquides et solides 27

O. RADU. C. GHEORGHIU

Arséniures binaires 32

FL. CHIRIAC

Processus hydrauliques et thermiques dans le système multi-phases formé de gouttes d'eau et d'air 40

V. PAMFIL

Calcul de l'équilibre liquide-vapeur à l'aide d'une minicalculatrice programmable 48

I. T. IVAN

Modèles servant à diriger de manière optimale les processus technologiques discontinus 51

M. MOSCOVICI, G. NĂNESCU, I. CIOBANU

Etude concernant la filtration des liquides de biosynthèse de certains antibiotiques 55

V. I. POP

Elimination des acides sulfoniques par précipitation avec le chlorure de calcium contenus dans les eaux résiduaires, 60

D. MOISIL, D. ANGHELESCU, D. MITAN

Certains aspects de l'adoption de la méthode ellipsométrique à l'étude des processus de corrosion 63

D. MUNTEANU, M. TOADER, M. LAIBER

Etude de la structure des co-polymères greffés du poly (éthylène) avec l'acétate de vinyle, à l'aide de la spectroscopie en IR 67

A. POP, P. DUMITRESCU, R. BULĂCEANU

Analyse de certains catalyseurs de platine sur support de γ-alumine en utilisant la spectroscopie de masse 73

L. CHIRICĂ, L. VASILIU, C. MOISA, P. HEINISCH

Applications de la spectroscopie d'absorption à l'étude des dispersions de colorants 75

L. VLĂDESCU

Séparation et concentration du fer des sels de barium à l'aide de résines échangeuses d'iones 80

BREVES COMMUNICATIONS

I. GEORGESCU, M.R. PETRESCU, C. SÎRBU

Obtention du fluorure de sodium de haute pureté 83

HINTS MIKLÓS

Contribution à l'étude de la décomposition du dolomite 84

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

Chemare la întrecere socialistă

COMBINATUL DE FIBRE SINTETICE IAȘI

către toate unitățile din industria chimică

Acționînd cu întreaga capacitate de muncă, pricepere și spirit de dăruire pentru îndeplinirea sarcinilor de plan, oamenii muncii din Combinatul de fibre sintetice Iași, în frunte cu comuniștii, au obținut în anul 1977 succese deosebite: valoarea producției industriale a fost depășită cu 59,5 milioane lei, productivitatea muncii cu 2 la sută, iar costurile de producție au fost reduse cu 3,3 lei la 1 000 lei producție marfă; s-au livrat suplimentar la export produse în valoare de 16,5 milioane lei valută; s-a pus în funcțiune cu șase luni în devans capacitatea de 1 000 tone/an pală poliesterică.

Deplin angajat în traducerea în viață a istoricelor hotărîri ale Conferinței Naționale a partidului, a prețioaselor indicații date de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, colectivul nostru, în frunte cu comuniștii, adresează tuturor unităților din industria chimică chemarea la întrecere socialistă pentru depășirea indicatorilor de plan pe anul 1978, angajîndu-se să realizeze următoarele obiective:

1. Depășirea planului producției globale cu 85 milioane lei, care se va concretiza în 1 000 tone fibre sintetice, 1 300 tone granule poliesterice, 1 220 tone metanol, 160 tone fire poliesterice, utilaje tehnologice și piese de schimb în valoare de 12 milioane lei. Realizarea acestei producții suplimentare se va obține prin folosirea intensivă a fondurilor fixe, a întregului potențial productiv, promovarea largă a progresului tehnic, valorificarea superioară a materiilor prime, sporirea productivității muncii, ridicarea eficienței și calității întregii activități.

2. Creșterea la 98,5 la sută a indicelui de utilizare a instalațiilor de fire și fibre, față de 98 la sută realizat în 1977 și atingerea coeficientului de 86 la sută la mașinile-unelte.

— Scurtarea cu două luni a perioadei de atingere a indicatorilor tehnico-economici proiectați la noua instalație de fire poliesterice.

3. Extinderea tehnologiei de vopsire în masă a firelor și fibrelor poliesterice cu cel puțin două culori.

— Asimilarea a noi coloranți de dispersie din țară, realizînd prin aceasta o economie de peste 600 000 lei valută.

— Definitivarea unei tehnologii noi de filare a firelor textile în scopul creșterii productivității muncii, precum și asimilarea tehnologiei de etirare-texturare.

— Asimilarea și definitivarea tehnologiei de producere și recondiționare a valțurilor de la instalația de convertere, obținîndu-se prin aceasta o economie de peste 300 000 lei valută.

— Realizarea a 8 noi sortimente de fibră, fire și folie poliesterică, solicitate de unitățile beneficiare din țară și la export.

— Creșterea ponderii producției de calitate superioară cu 1,5 la sută față de prevederile planului.

4. Depășirea planului la export cu 1,6 milioane lei valută, livrînd peste prevederi fibră poliesterică, fire tehnice poliesterice și alte produse, în condiții de eficiență sporită.

5. Realizarea integrală și la termen a programelor de creștere a productivității muncii, astfel ca în 1978 să depășim prevederile planului la acest indicator cu 1 500 lei pe persoană, în condițiile aplicării programului de lucru săptămînal redus din trimestrul II a.c.

6. Reducerea cheltuielilor cu 3,5 lei la 1 000 lei producție-marfă și a consumurilor planificate, asigurînd economisirea a 2 500 000 kWh energie electrică, 600 tone combustibil convențional, 144 tone dimetiltereftalat, 72 tone monoetilenglicol. Prin aceasta vom realiza un beneficiu suplimentar de 4,5 milioane lei.

7. Continuarea acțiunii de pregătire a personalului muncitor prin cursuri de calificare pentru 170 persoane, cursuri de policalificare pentru 165 persoane, cursuri de perfecționare pentru 2 540 persoane.

— Aplicarea studiilor de organizare superioară a transportului intern și a manipulării materiilor și materialelor, care vor contribui la reducerea muncii manuale, eliberîndu-se în acest fel un număr de 53 persoane ce vor fi calificate și redistribuite în activități direct productive.

— Creșterea indicelui de utilizare a timpului de lucru cu 1,5 la sută față de anul precedent, prin întărirea disciplinei muncii, reducerea absențelor nemotivate, a învoirilor.

8. Reducerea costurilor cu peste 35 milioane lei în activitatea de investiții, din care la construcții-montaj cu 1,3 milioane lei.

— Punerea în funcțiune a instalației de 730 tone/an fire poliesterice cu 30 de zile înainte de termenul planificat, prin organizarea și pregătirea minuțioasă a acestei investiții, asigurarea din timp a echipamentelor și participarea la montaj cu personalul nostru.

— Utilizarea mai bună a spațiilor construite, prin montarea de noi utilaje și instalații, ceea ce va asigura realizarea unei producții suplimentare de 15 milioane lei în acest an.

9. Vom asigura condiții sociale și de muncă îmbunătățite prin: realizarea a încă două microcantine în secțiile noi, darea în folosință în devans cu 30 zile a 55 garsoniere pentru familiști și a 80 apartamente prin prestarea de muncă patriotică; sporirea cointeresării materiale a personalului muncitor se va realiza prin extinderea formei de retribuire a muncii în acord global în proporție de 82 la sută.

— Efectuarea a peste 180 000 ore de muncă patriotică pentru amenajarea bazei sportive, a spațiilor verzi din incinta combinatului și împrejurimi.

— Vom participa la ediția a doua a Festivalului național „Cîntarea României", cu forme noi de artă interpretativă și prin antrenarea tuturor oamenilor muncii la creația tehnică și științifică de masă, urmărind ca și pe această cale să asigurăm ridicarea nivelului spiritual și profesional al personalului muncitor din combinat.

*

Ne exprimăm convingerea că toate colectivele de oameni ai muncii din întreprinderile industriei chimice vor răspunde chemării noastre la întrecere socialistă, pentru ridicarea continuă a prestigiului chimiei românești, ramură de bază a dezvoltării și modernizării economiei naționale.

COMITETUL DE PARTID
CONSILIUL OAMENILOR MUNCII
COMITETUL SINDICATULUI
COMITETUL ORGANIZAȚIEI U.T.C.

« Nu există nimic mai presus pentru mine decît cauza socialismului și comunismului în patria noastră, cauza bunăstării și măreției națiunii noastre socialiste, a independenței și suveranității sale, pentru care voi face totul și îmi voi închina întreaga activitate și viață »

NICOLAE CEAUȘESCU

La aniversarea tovarășului Nicolae Ceaușescu — înaltă cinstire, dragostea fierbinte a întregii națiuni

Întregul nostru popor, într-o impresionantă și semnificativă unanimitate a sărbătorit aniversarea împlinirii de către tovarășul Nicolae Ceaușescu a 60 de ani de viață și a peste 45 de ani de activitate consacrată cauzei revoluției, fericirii și prosperității României.

Prin amploarea și conținutul bogat în semnificații al manifestărilor pe care le-a prilejuit, acest moment jubiliar s-a înscris ca un eveniment de însemnătate majoră în viața social-politică a țării noastre.

Pentru toți cetățenii țării el a însemnat și reprezintă în continuare, și înainte de orice, o nouă și puternică dovadă a unității de nezdruncinat dintre partid și popor. Aceasta s-a manifestat vibrant în adunări omagiale, în zeci de mii de mesaje care au exprimat recunoștința și prețuirea pentru cel mai iubit fiu al țării. Ca un prinos adus preocupării permanente de îmbogățire a tezaurului gîndirii și acțiunii revoluționare, meritelor sale de însemnătate istorică în înflorirea României socialiste, secretarului general al partidului i s-au conferit, pentru a doua oară, Titlul de onoare suprem „Erou al Republicii Socialiste România" și Ordinul „Victoria socialismului". Totodată, tovarășului Nicolae Ceaușescu i s-au decernat titlul de „Doctor în științe politice" și titlul de „Doctor în economie".

În atmosfera sărbătorească din sala palatului, Mesajul Comitetului Central al Partidului Comunist Român, Consiliului de Stat și Guvernului Republicii Socialiste România a elogiat activitatea conducătorului partidului nostru, contribuția sa esențială la întărirea partidului, la afirmarea cu putere a rolului conducător al acestuia în toate domeniile vieții politice, economice și sociale.

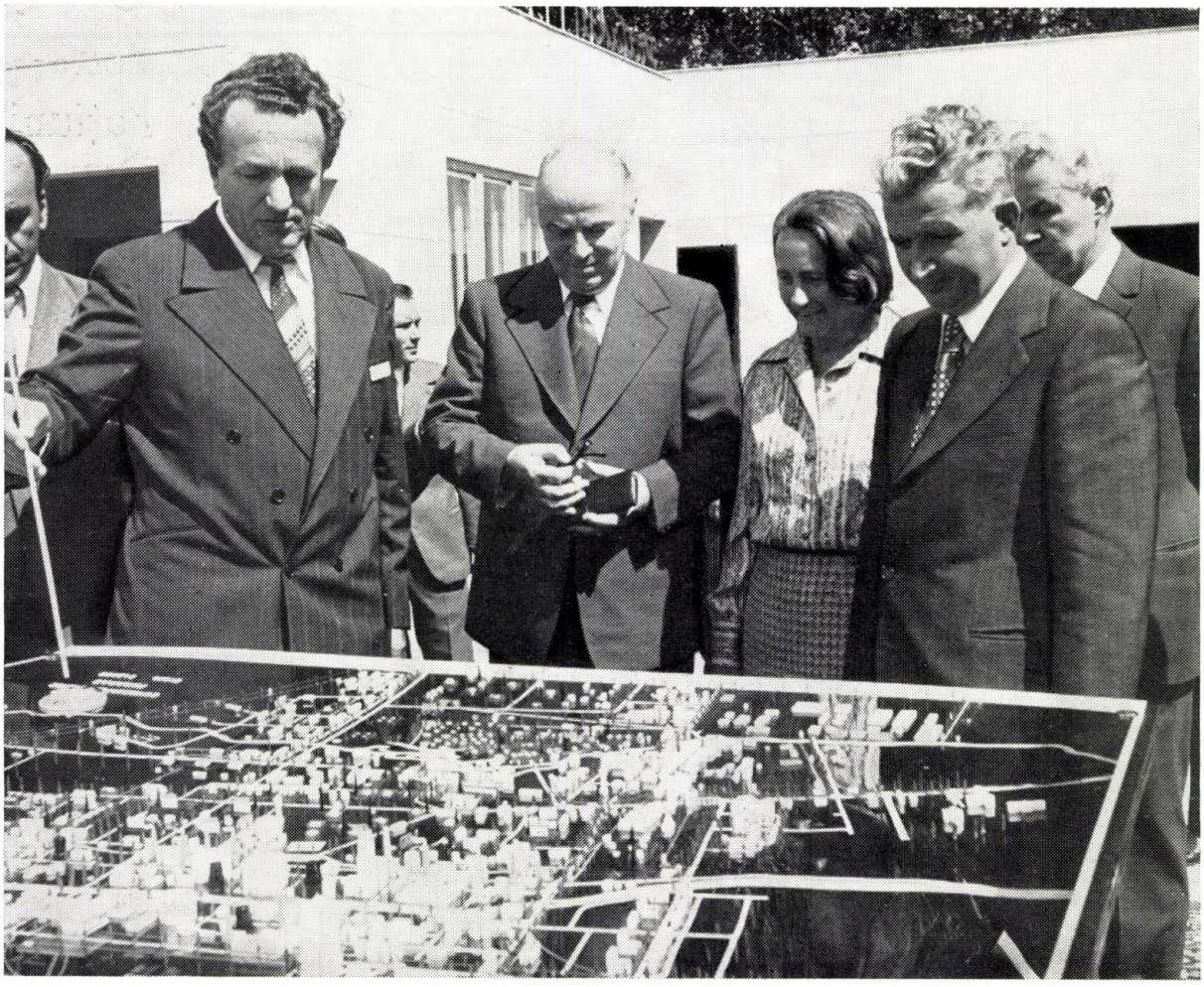
Exprimînd simțămintele întregii națiuni, în Mesaj se arată: „Pentru tot ceea ce ați făcut și faceți întru slava și măreția acestui popor, pentru gloria și strălucirea partidului nostru comunist, pentru victoria idealurilor de progres și pace în lume, întreaga țară vă înconjuară, iubite tovarășe Ceaușescu, cu cele mai calde sentimente de stimă, dragoste, prețuire și înaltă considerație. Sărbătorirea aniversării dumneavoastră oglindește deosebit de elocvent afecțiunea și recunoștința nețărmurită pe care vi le poartă întreaga suflare românească, toți oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, hotărîrea unanimă a comuniștilor, a poporului nostru de a-și strînge și mai puternic rîndurile în jurul partidului, în jurul dumneavoastră, de a păși strîns unit în

munca și lupta pentru înfăptuirea pe pămîntul României a înaltelor idealuri ale socialismului și comunismului pe care, în întreaga dumneavoastră viață, le-ați slujit cu neabătută credință, cu fermitate neclintită, cu devotament nețărmurit".

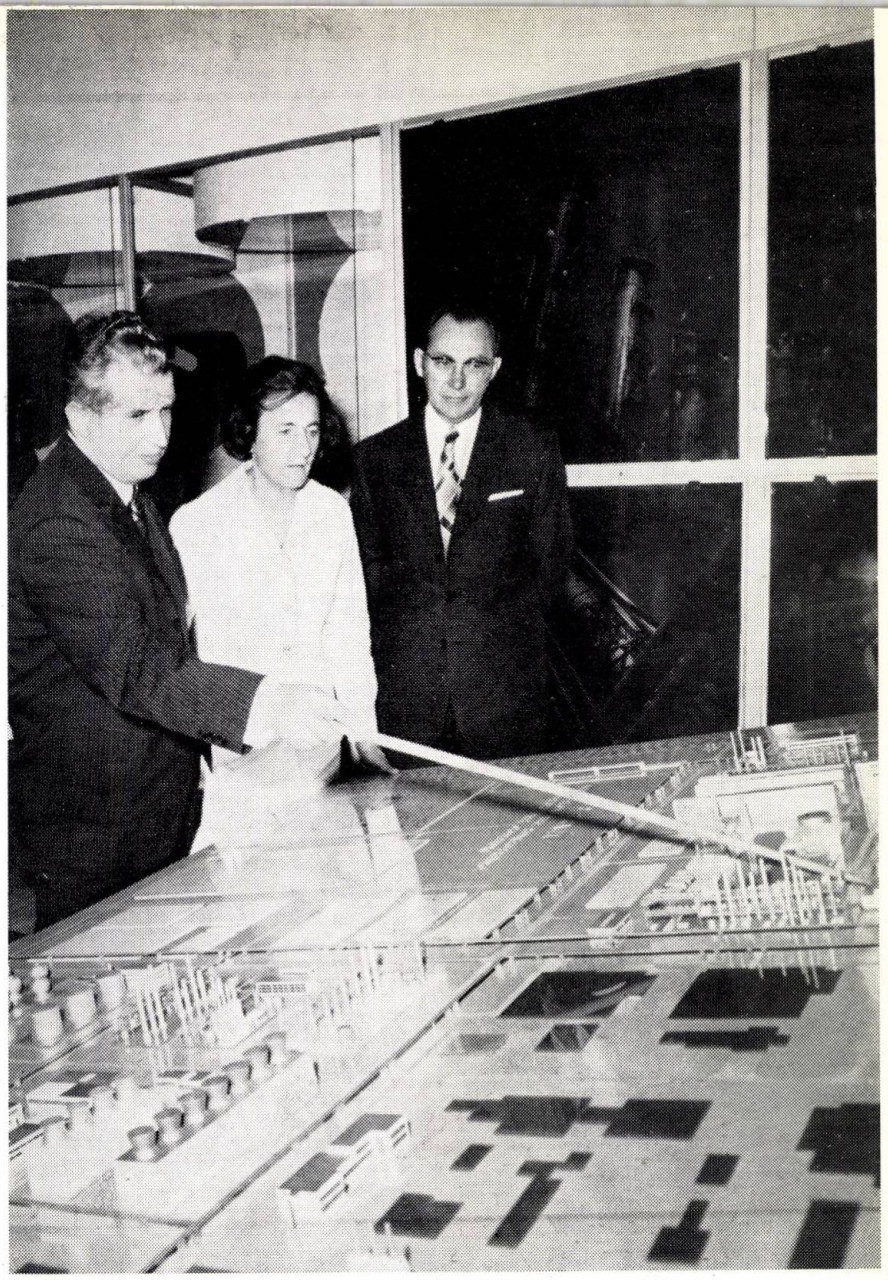
Manifestîndu-și atașamentul față de partid, forța conducătoare a societății noastre, oamenii muncii și-au exprimat satisfacția profundă pentru faptul că anii de cînd tovarășul Nicolae Ceaușescu se află în fruntea partidului și statului au inaugurat o nouă etapă în desfășurarea construcției socialiste, caracterizată printr-un dinamism fără precedent al progresului economico-social, cea mai bogată în realizări din întreaga existență milenară a poporului român. Este o realitate obiectivă faptul că perioada străbătută de Congresele al IX-lea, al X-lea și al XI-lea s-a afirmat, datorită orientărilor date de secretarul general al partidului ca o etapă de puternic avînt economic și social, caracterizată prin ritmuri de creștere nemaiîntîlnite nu numai la noi ci și în alte țări cu veche tradiție industrială. În structura producției s-au petrecut schimbări profunde potrivit cerințelor revoluției tehnico-științifice mondiale. Pe întreg cuprinsul țării au fost înălțate mii de unități industriale moderne, se dezvoltă o agricultură în plin progres, înflorește o viață culturală tot mai bogată.

Manifestările consacrate aniversării au exprimat totodată recunoștința pentru atenția neslăbită acordată de tovarășul Nicolae Ceaușescu ridicării nivelului de trai al poporului. Este binecunoscută preocuparea permanentă pe care o are secretarul general al partidului pentru sporirea avuției materiale a societății, pentru creșterea eficienței economice, ca temelie trainică a creșterii bunăstării celor ce muncesc.

Sărbătorirea aniversării tovarășului Nicolae Ceaușescu a reliefat deosebit de pregnant, faptul că poporul leagă indisolubil de personalitatea și activitatea sa afirmarea puternică a științei și culturii românești, extinderea și modernizarea învățămîntului, înflorirea fără precedent a literaturii și artelor, a creației artistice populare. Cu prilejul acestei înălțătoare aniversări s-a evidențiat preocuparea continuă a tovarășului Nicolae Ceaușescu de a da o nouă strălucire umanismului revoluționar, punînd în fața națiunii o nobilă sarcină — făurirea



În timpul vizitei la Combinatul chimic — Făgăraș.



Tovarășul Nicolae Ceaușescu secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, directorul general al Institutului Central de Chimie, și cu tovarășul Manea Mănescu, prim-ministru al guvernului, analizează dezvoltarea unei importante platforme petrochimice.

omului nou, de a contribui la ridicarea poporului român la rangul de stăpîn unic și deplin al propriilor sale destine.

În patria noastră liberă, independentă și suverană se afirmă unitatea și frăția dintre oamenii muncii români și cei aparținînd naționalităților conlocuitoare, strîns uniți în jurul partidului, a secretarului său general. Manifestările jubiliare au reflectat amplu recunoștința profundă pentru contribuția adusă de tovarășul Nicolae Ceaușescu la realizarea deplinei egalități în drepturi de care se bucură toți cei ce muncesc în patria noastră, fără deosebire de naționalitate.

Faptul că în zilele sărbătorești pentru poporul nostru, președintelui României socialiste i-au fost conferite cele mai înalte distincții ale unor state socialiste frățești, că a fost sărbătorit și omagiat prin manifestări publice, telegrame și scrisori, prin articole de presă și emisiuni la posturile de radio și televiziune din state situate pe toate meridianele lumii, atestă imensa sa popularitate, ampla audiență a ideilor înaintate, progresiste pe care le promovează în politica mondială, încrederea și aprecierea de care se bucură atît în rîndul șefilor de state și a altor personalități cît și a cercurilor largi populare.

Întregul nostru popor își privește cu îndreptățită încredere viitorul luminos și fericit. Cuvîntările rostite cu prilejul festivităților de tovarășul Nicolae Ceaușescu s-au constituit ca o impresionantă profesiune de credință privind hotărîrea de consacrare și în viitor a tuturor puterilor cauzei fericirii poporului și măreției patriei socialiste.

★

Oamenii muncii din industria chimică, alături de întregul popor, au omagiat cu entuziasm pe secretarul general al partidului exprimînd și cu acest prilej recunoștința față de sprijinul permanent pe care conducerea partidului, personal tovarășul Nicolae Ceaușescu, îl acordă acestei însemnate ramuri a economiei naționale „... Industria chimică din țara noastră, sublinia secretarul general al partidului, s-a situat an de an printre ramurile cu cel mai înalt ritm de creștere, și în același ritm înalt

În vizită la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele.

se prevede să se dezvolte și în viitor. Statul român investește anual fonduri însemnate pentru a asigura dezvoltarea accelerată a acestei ramuri de importanță hotărîtoare pentru progresul tehnic și economic al întregii țări și ridicarea nivelului de trai al poporului".

Se știe că anii de după Congresul al IX-lea al partidului sînt cei mai fructuoși din întreaga istorie a industriei chimice și prelucrării țițeiului din România. Numai în cincinalul actual se înfăptuiește un program de investiții în această ramură aproape egal cu volumul realizat în ultimele trei cincinale, iar producția urmează să depășească pe aceea a cinci cincinale anterioare în ansamblu. Tocmai traducerii neabătute în viață a Directivelor partidului, a orientărilor și învățămintelor secretarului general al partidului, se datoresc succesele fără precedent dobîndite de chimiști. Numele tovarășului Nicolae Ceaușescu este definitiv și indisolubil legat de dezvoltarea pe care o cunoaște astăzi chimia românească în toate formele ei — producție, cercetare, proiectare, învățămînt.

„Chimia, spunea tovarășul Nicolae Ceaușescu, cu prilejul vizitei de lucru făcute la ICECHIM în martie 1976, trebuie să facă în cincinal un pas important înainte în sfera cuprinderii, cît și a calității produselor, de la cercetarea fundamentală pînă la realizarea obiectivelor industriale".

Conștienți de înalta responsabilitate ce le revine, cercetătorii dau viață îndemnurilor secretarului general al partidului. Sub îndrumarea nemijlocită a tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de chimie, cercetarea din industria chimică se orientează spre soluționarea problemelor concrete ale producției. Semnificativ este faptul că în cincinalul actual 86% din tehnologiile ce se vor aplica în industria chimică sînt asigurate de cercetarea românească.

Totodată, oamenii muncii din toate unitățile chimiei au folosit prilejul oferit de sărbătoreasca aniversare a secretarului general al partidului pentru a-și reînnoi angajamentul de a munci cu spor spre a fi la înălțimea misiunii încredințate de partid, de îndeplinire a marilor sarcini ce revin chimiei în cincinalul afirmării revoluției tehnico-științifice.

Grăitoare sînt în acest sens vibrantele mesaje de profundă stimă și înaltă prețuire adresate tovarășului Nicolae Ceaușescu.

Mult stimate și iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu

Comuniștii, cei peste două sute de mii de oameni ai muncii din industria chimică, trăiesc în aceste zile bucuria de a sărbători, împreună cu întreaga țară, cei 60 de ani de viață și 45 de ani de activitate revoluționară pe care îi împliniți.

Aniversăm astăzi pe comunistul care, prin puternica sa personalitate, prin cutezanța sa revoluționară, a contribuit decisiv la angajarea țării pe calea progresului și civilizației socialiste.

Imaginea României socialiste de azi, cu o economie în plin avînt, în care se integrează firesc și o modernă industrie chimică, constituie, în totalitatea ei, rodul politicii Partidului Comunist Român. Și este pentru noi un prilej de o deosebită satisfacție și mîndrie faptul că anii cei mai rodnici ai chimiei românești, ca de altfel al întregii noastre vieți politice, economice și sociale sînt anii ce au urmat Congresului al IX-lea al partidului, anii de cînd vă aflați în fruntea partidului și a țării.

Prezența dumneavoastră printre noi, pe marile platforme ale industriei chimice, în unități de cercetare și de producție, îndemnurile și îndrumările dumneavoastră au avut un rol determinant în rezultatele pe care chimia noastră le-a obținut, în situarea ei, în acest domeniu, pe un loc fruntaș între țările lumii.

Cu ocazia acestei aniversări sărbătorești, vă rugăm, mult stimate tovarășe secretar general, să primiți felicitările noastre fierbinți, urările cele mai sincere de sănătate și viață lungă, de bucurii și mari împliniri, pentru fericirea dumneavoastră și a familiei.

Dorim totodată să vă asigurăm, iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, că vom depune toate eforturile pentru a îndeplini sarcinile acestui an hotărîtor al cincinalului, că vom urma, ca și pînă acum, directivele partidului nostru, îndrumările dumneavoastră, avînd ca exemplu pasiunea comunistă și dăruirea revoluționară cu care militați pentru fericirea poporului, pentru pace și progres în lume.

Primiți, din adîncul inimilor noastre, tradiționala urare „La mulți ani!"

În numele oamenilor muncii din industria chimică,

MIHAIL FLORESCU
Ministrul industriei chimice

Mult stimate tovarășe secretar general Nicolae Ceaușescu

Cu ocazia aniversării zilei dumneavoastră de naștere, întregul colectiv al Institutului de cercetări chimice din București, vă adresează din toată inima, cele mai calde urări de sănătate, viață lungă și activitate rodnică.

Acum, în prag de aniversare a 60 de ani de viață și a 45 de ani de dăruire cauzei nobile a eliberării omului de orice servitute, aveți în jurul dumneavoastră întregul nostru popor, avîntat în cele mai puternice elanuri de ridicare a patriei noastre pe cele mai înalte culmi de civilizație și progres.

În munca noastră de cercetare, care presupune perseverență și pricepere, exemplul personal pe care ni-l dați constituie un imbold și o chezășie că, urmîndu-vă indicațiile, vom putea realiza ceea ce dorim cel mai mult: dezvoltarea industriei chimice, astfel încît România să ajungă printre cele mai dezvoltate țări în acest domeniu.

În ajunul acestui fericit eveniment, gîndurile noastre rememorează prezența și dialogurile pe care le-ați purtat în mijlocul colectivului Institutului ICECHIM, efectul mobilizator al acestor discuții asupra orientării muncii noastre de cercetare.

Vă asigurăm că acționăm permanent pentru traducerea în viață a hotărîrilor Congresului al XI-lea al P.C.R., pentru a realiza în mod practic în cercetarea chimică o revoluție tehnico-științifică prin care să se realizeze îmbunătățirea tehnologiilor existente, reducerea consumurilor specifice de materii prime și energie, diversificarea produselor și reducerea importurilor. În acest cincinal, practic, cea mai mare parte a dezvoltărilor în domeniul elastomerilor, coloranților și auxiliarilor, detergenților, îngrășămintelor, substanțelor organice de sinteză și al substanțelor de mare puritate, va fi asigurată în țară, prin cercetările institutului nostru.

Adresîndu-vă cele mai calde sentimente, pentru tot ce ați făcut pentru patria și poporul nostru, colectivul ICECHIM în frunte cu comuniștii, vă asigurăm, că vom depune toate străduințele, toată capacitatea de muncă și pricepere tehnică, pentru a contribui prin fapte, la înfăptuirea mărețului program al partidului de industrializare a patriei socialiste, pentru ridicarea activității de cercetare chimică la nivelul actualei etape de dezvoltare a țării, la nivelul încrederii și sprijinului acordat de dumneavoastră, mult stimate și iubite tovarășe secretar general.

ICECHIM

Consiliul științific — Comitetul P.C.R.
Comitetul sindicatului — Comitetul U.T.C.

Expresie a recunoștinței și prețuirii

Din mesajele adresate tovarășului Nicolae Ceaușescu de către colectivele de oameni ai muncii din industria chimică

În mesajul COMBINATULUI PETROCHIMIC PITEȘTI se spune: „Noi știm, mult iubite și stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, că istoricul program care ne călăuzește munca și viața își are izvorul în bogăția și frumusețea ideilor dumneavoastră, care au adăugat noi nestemate tezaurului gîndirii revoluționare, în cuvîntul și fapta dumneavoastră, care ne sînt cele mai vibrante și înălțătoare îndemnuri.

Știm că și noi, toți cei ce lucrăm la Combinatul petrochimic Pitești, avem mîndria să ne numim petrochimiști numai datorită politicii de industrializare socialistă a țării, pe care partidul nostru, conducerea sa, în frunte cu dumneavoastră, o promovează cu consecvență și fermitate.

Vom munci fără preget pentru ca pe platforma petrochimiei argeșene să fie conectate în circuitul productiv noi capacități, dintre care unele vor furniza economiei produse fabricate pentru prima dată în țară."

★

În mesajul COMBINATULUI PETROCHIMIC BRAZI se menționează: „Însuflețit de apelul adresat clasei noastre muncitoare de la înalta tribună a Conferinței Naționale a partidului, de sarcinile mobilizatoare ale Programului suplimentar de dezvoltare economico-socială a României, colectivul de muncă al combinatului nostru, care beneficiază din plin de grija și atenția dumneavoastră privind creșterea retribuției și trecerea la săptămîna de lucru redusă, se angajează să militeze neobosit pentru înfăptuirea trecerii de la cantitate la o nouă calitate, pentru realizarea obiectivelor așa cum ne-ați indicat dumneavoastră în Raportul prezentat în fața marelui forum al comuniștilor români."

★

„Petrochimiștii de pe Valea Trotușului nu vor uita niciodată vizitele dumneavoastră de lucru efectuate în combinatul nostru, dialogul direct purtat cu muncitorii și specialiștii, pe care l-ați încetățenit drept stil de muncă în întreaga activitate socială, oferindu-ne exemplul minunat al conducătorului apropiat de oamenii muncii, cunoscător atent al tuturor problemelor din viața și activitatea lor — se arată în telegrama colectivului de muncă de la COMBINATUL PETROCHIMIC BORZEȘTI. Dînd viață prețioaselor indicații ce ni le-ați dat, combinatul nostru s-a angajat să amplifice succesele obținute pînă în prezent prin depășirea planului producției globale și marfă pe anul 1978 cu 50 milioane lei, a productivității muncii cu 1% și a planului de export cu două milioane lei valută, dînd economiei naționale peste prevederile planificate importante cantități de produse."

★

„Evenimentul pe care îl sărbătorim este un minunat prilej de a exprima voința noastră, a muncitorilor de la ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — BUCUREȘTI, de a fi mereu strîns uniți în jurul partidului, al dumneavoastră, mult iubite și stimate tovarășe secretar general, odată cu înalta prețuire pentru rolul conducător pe care îl aveți în ridicarea pe trepte tot mai înalte a României socialiste. Este totodată un prilej de a reafirma angajamentul să muncim cu și mai multă abnegație și devotament, pentru realizarea sarcinilor ce ne stau în față, precum și pentru obținerea peste plan, în anul 1978, a unei producții industriale de 52 milioane lei și creșterea productivității muncii cu 3,3% față de plan."

★

„Personalul muncitor din COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA și CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE, se subliniază în acest mesaj, își îndreaptă către dumneavoastră, cu multă stimă, gîndurile și sentimentele de prețuire deosebită pentru munca neobosită din cei 45 de ani de activitate închinați cu totală dăruire poporului nostru.

Cei aproape 40 mii de oameni ai muncii din industria de îngrășăminte se angajează plenar pentru a face totul ca exemplul viu pe care îl vedem în dumneavoastră să constituie cel mai mobilizator factor în activitatea noastră care să contribuie la propășirea scumpei noastre patrii, fiind în același timp un detașament de nădejde în realizarea politicii partidului nostru pe plan intern și internațional."

★

„Cu prilejul celor șase decenii de viață și 45 de ani de activitate revoluționară, chimiștii de la COMBINATUL « AZOMUREȘ » din TÎRGU MUREȘ, români, maghiari și de alte naționalități, vă adresează din adîncul inimii lor cele mai calde urări de sănătate, ani mulți și fericiți. Toți oamenii muncii din acest mare combinat vă sînt recunoscători pentru grija permanentă pe care ați manifestat-o în vederea creșterii continue a acestei cetăți a chimiei românești, pe noi cote ale revoluției tehnico-științifice. Pentru noi toți sînt de neuitat, vizitele ce le-ați făcut în combinat, prilej fericit de a primi indicațiile dumneavoastră concrete și îndemnurile pentru noi și importante realizări."

★

În mesajul COMBINATULUI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TURNU-MĂGURELE se spune: „Mult stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, județul Teleorman a început să se dezvolte și să înflorească în cel mai rodnic deceniu, căruia poporul român i-a dat, în semn de recunoștință și omagiu, numele dumneavoastră. În această perioadă a cunoscut o puternică dezvoltare și marele combinat de îngrășăminte chimice în care muncim."

★

În mesajul COMBINATULUI DE FIBRE SINTETICE SĂVINEȘTI se subliniază: „Îngăduiți-ne, ca și cu acest prilej sărbătoresc, să vă mulțumim din inimă pentru grija statornică pe care o manifestați față de dezvoltarea impetuoasă a industriei de fire și fibre sintetice, ca ramură de vîrf a economiei naționale, și să vă raportăm, mult iubite și stimate tovarășe secretar general, că indicațiile pe care ni le-ați dat cu ocazia vizitelor de lucru în combinatul nostru au devenit fapte."

★

„Exprimîndu-ne simțămintele de înaltă stimă și profund respect, cu prilejul acestui moment solemn, ne îndreptăm gîndurile și căldura inimilor spre dumneavoastră, mult stimate și iubite conducător — se spune în telegrama colectivului de oameni ai muncii de la ÎNTREPRINDEREA DE ANVELOPE « DANUBIANA » — BUCUREȘTI. Ne angajăm să realizăm în acest an 23 tipodimensiuni de anvelope în cîte 4—6 variante constructive, ajungînd să dublăm volumul exportului față de cincinalul trecut și să sporim în actualul cincinal producția de anvelope cu încă 400 mii bucăți."

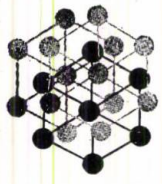
★

„Evenimentul pe care îl sărbătorim este un minunat prilej de a exprima voința fermă a oamenilor muncii din ÎNTREPRINDEREA « POLICOLOR » de a acționa strîns uniți în jurul partidului, al dumneavoastră personal, de a da glas dragostei profunde și înaltei prețuiri pentru rolul hotărîtor pe care dumneavoastră îl aveți în elaborarea și înfăptuirea politicii de ridicare pe trepte tot mai înalte a României socialiste. Permiteți-ne să vă transmitem tradiționalul « La mulți ani! », cu sănătate, pentru bunăstarea și fericirea întregului nostru popor."

★

„Oamenii muncii din ÎNTREPRINDEREA DE COLORANȚI « COLOROM » din orașul CODLEA aduc un fierbinte omagiu celui mai iubit fiu al națiunii noastre, dumneavoastră, stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, cu prilejul aniversării a 60 de ani de viață și 45 de ani de activitate revoluționară, văzînd în dumneavoastră conducătorul clarvăzător, stimat și iubit, omul care a scris o nouă istorie a neamului românesc, dăruindu-se cu toată ființa pentru fericirea poporului.

România socialistă în plin progres, al cărei tricolor triumfă pe toate meridianele lumii, este meritul de necontestat al activității neobosite pe care o desfășurați în fruntea partidului și statului, iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, promovînd cu consecvență o politică externă justă, militînd pentru întronarea unei noi ordini politice și economice internaționale."



MIHAIL FLORESCU
Ministrul industriei chimice

Noi coordonate ale progresului industriei chimice românești

Sarcinile industriei chimice rezultate din hotărîrile Conferinței Naționale a Partidului Comunist Român din 7—9 decembrie 1977

Accentul nou pus pe stimularea puternică a elementelor calitative în dezvoltarea industriei, în sensul creșterii cu precădere a ramurilor și subramurilor de vîrf ale progresului tehnic contemporan, enunțate la Conferința Națională a partidului din decembrie 1977, face parte din orientarea promovată cu neslăbită energie de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în care se pune în lumină preocuparea pentru o adevărată valorificare superioară a resurselor țării, pentru dezvoltarea acelei producții care să încorporeze o cît mai mare cantitate de muncă complexă, să fie apreciată nu atît prin tonaj, cît mai ales prin valoarea intrinsecă.

„Programul privind măsurile suplimentare de dezvoltare economico-socială a României pînă în 1980", aprobat la Conferința Națională, prevede importante măsuri pentru toate ramurile economiei naționale, printre care și pentru industria chimică.

Aplicarea programului privind lărgirea bazei de materii prime și materiale în domeniul nostru va contribui la realizarea unor plusuri la producția fizică în numeroase sectoare, printre care industria de fire și fibre sintetice, rășini ureoformaldehidice și cleiuri sintetice, materiale plastice și altele. Totodată, reducerea consumurilor specifice, aplicarea de noi soluții constructive în activitatea de investiții vor duce la obținerea de economii față de prevederile inițiale ale cincinalului în sectoare ca cele de acid sulfuric, cauciuc sintetic, produse sodice etc.

Măsurile care se referă la valorificarea superioară a materiilor prime și economisirea resurselor vor asigura adîncirea gradului de chimizare a țițeiului și gazelor naturale, obținerea de sortimente superioare de cauciucuri sintetice, fibre și piele sintetică, îmbunătățirea structurii materialelor plastice, dezvoltarea sectorului de sinteză fină și de mic tonaj.

Suplimentarea programului de investiții permite în sectorul nostru realizarea de uzine și instalații chimice în noi localități din țară. În același timp programul adoptat prevede, pentru Ministerul Industriei Chimice, asimilarea de noi sortimente de fibre poliesterice, auxiliari pentru industria ușoară, copolimeri termorezistenți, țesături din fibre chimice cu greutate specifică redusă etc.

Obiectivele de cercetare științifică și tehnologică realizate suplimentar vor duce la soluții care să fie aplicate încă în cursul acestui cincinal, în vederea reducerii consumurilor de materiale și a modernizării producției.

Ritmul mediu anual de creștere a productivității muncii pentru unitățile industriei chimice este de 11,1% în programul suplimentar, față de 10,2% în planul cincinal; reducerile la cheltuielile materiale sînt în planul cincinal de 10,0%, iar în programul suplimentar de 10,6%.

Un deosebit interes prezintă „Orientările generale cu privire la întocmirea planului cincinal de dezvoltare economico-socială a României în perioada 1981—1985", care deschid largi perspective de dezvoltare pentru toate sectoarele economice și în mod special pentru industria chimică, chemată să asigure în 1985, împreună cu construcția de mașini, aproximativ jumătate din întreaga producție industrială a țării.

Înaltul dinamism va fi, în continuare, și în cincinalul următor, caracteristica principală a industriei chimice.

Ca urmare a adîncirii proceselor de prelucrare a țițeiului se vor obține combustibili superiori și se va lărgi baza de materii prime pentru petrochimie, domeniu ce va contribui la sporirea și diversificarea considerabilă a producției de materiale plastice, fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic. Pe coordonate noi de dezvoltare se vor înscrie în cincinalul viitor și sectoarele de fabricare a îngrășămintelor chimice, chimie de sinteză fină și mic tonaj și chimie anorganică.

Activitatea de cercetare științifică și inginerie tehnologică în industria chimică va fi orientată în următorul cincinal spre elaborarea de noi procese tehnologice care să contribuie la o valorificare superioară și complexă a gazelor naturale, produselor petroliere, minereurilor indigene. Atenția cercetătorilor se va îndrepta spre găsirea celor mai bune soluții menite să contribuie la valorificarea completă a subproduselor tehnologice, la reducerea cheltuielilor de producție, la prevenirea poluării mediului ambiant.

Cercetătorii din industria chimică vor aborda și soluționa în anii 1981—1985 probleme privind

realizarea de noi sortimente de elastomeri, materiale plastice și fibre sintetice cu caracteristici superioare, produse organice fine — coloranți, catalizatori, reactivi, auxiliari etc., medicamente cu spectru larg de acțiune, îngrășăminte chimice într-o gamă diversificată pe tipuri și soiuri de culturi, insecticide cu eficacitate mărită, produse anorganice din minereuri de sulf și potasiu și altele. De asemenea reducerea consumurilor de energie și combustibili va fi și în această etapă o principală tematică de lucru a cercetătorilor.

Experiența anilor construcției socialiste, puternic amplificată în ultimele două cincinale, a demonstrat cu prisosință că dezvoltarea în ritmuri înalte a industriei reprezintă o necesitate obiectivă pentru țara noastră, condiția esențială determinantă pentru avîntul impetuos al întregii vieți economice și sociale.

Industria chimică, prin specificul producției sale, este una dintre ramurile cele mai dinamice care cunoaște ritmuri înalte de creștere, asigurînd în continuare dezvoltarea bazei tehnico-materiale a economiei noastre socialiste.

Progresul realizat în domeniul construcțiilor de utilaj chimic, al automatizării și mecanizării, al tehnicii de calcul electronic pentru procese și gestiune a dus la dotarea industriei chimice cu instalații de mare capacitate, în flux continuu, care permit fabricarea de produse chimice din materii prime accesibile în cantități mari, ce pot acoperi nu numai necesarul intern, ci pot fi oferite și la export.

Chimia, ca furnizor de produse pentru celelalte ramuri ale economiei naționale, prin valorificarea superioară a resurselor naturale, contribuie la dezvoltarea industriei extractive și miniere, a industriei constructoare de mașini, a agriculturii, a industriei textile, a transporturilor, a construcțiilor, a bunurilor de larg consum etc. Industria chimică a devenit un factor principal în creșterea producției materiale și al progresului tehnic în toate ramurile economiei.

Ne găsim în plină desfășurare a celui mai mare cincinal, atît prin valoarea investițiilor alocate, cît și prin caracterul ce i s-a imprimat de cel de-al XI-lea Congres al P.C.R. — cincinalul revoluției tehnico-științifice, cincinalul progresului tehnic.

Drept urmare, în acest cincinal industria chimică își va ridica ponderea în economia națională la 17—18%.

Rezultatele anului 1977

Au trecut doi ani din cincinal și rezultatele obținute pînă acum de industria chimică confirmă elocvent justețea politicii promovate de partidul și statul nostru, demonstrează viabilitatea hotărîrilor adoptate de cel de-al XI-lea Congres al Partidului Comunist Român cu privire la dezvoltarea dinamică a acestei ramuri de bază în economia modernă.

Producția prevăzută a fi realizată în perioada 1976—1980 este sensibil superioară întregii producții obținute în cei 25 de ani anteriori (1951—1975). Referindu-ne la primii doi ani ai cincinalului, reiese că, față de 1975, producția anului trecut a fost cu 30% mai mare, ceea ce reprezintă un ritm de creștere cu mult superior celui pe ansamblul industriei. În această perioadă s-au dat în exploatare capacități ce însumează 1260 mii tone îngrășăminte (substanță activă), ceea ce reprezintă 37% din totalul capacităților existente azi în acest sector. La finele anului 1977 s-a preliminat o creștere a producției de polimeri cu peste 60% față de anul 1975.

Comparativ cu 1975, producția de îngrășăminte chimice a fost mai mare în 1977 cu 31%, cea de pesticide — cu 34%, de elastomeri, din domeniul cauciucurilor și latexurilor sintetice — cu peste 60%, de fire și fibre chimice — cu 28%. Odată cu creșterea producției de fire și fibre chimice s-a îmbunătățit și calitatea lor; ponderea acestor fire în consumul industriei textile atinge azi 59%, proporție deosebit de ridicată chiar în raport cu țările cele mai dezvoltate.

Industria petrochimică continuă și în acest cincinal să fie pe prim plan, folosind într-o producție complexă gazul metan, cît și variatele fracții petroliere. În primii doi ani ai cincinalului industria petrochimică a fost cel mai dinamic sector al ramurii, realizînd în 1977 peste jumătate din valoarea producției industriei chimice. Ponderea medicamentelor, coloranților, auxiliarilor, metalelor pure și extrapure — care se încadrează în grupa de produse finite și de mic tonaj și prin care se asigură o creștere importantă a eficienței economice — a sporit considerabil. O atenție deosebită s-a acordat și diversificării produselor destinate aprovizionării populației, volumul livrărilor sporind în 1977 cu peste 33% față de realizările din 1975.

De asemenea, participarea tot mai activă la schimburile economice internaționale este reflectată de creșterea exporturilor, în primii doi ani ai cincinalului, cu 20% față de nivelul din 1975. Tot în această perioadă s-a realizat un important volum de investiții, materializat în punerea în funcțiune a peste 400 de capacități și obiective noi. Dintre principalele puneri în funcțiune din anul trecut amintim: instalația de cracare catalitică — Rafinăria Pitești, instalația de prelucrare mase plastice — Întreprinderea de prelucrare mase plastice Focșani, instalația de producere a Melanei, și instalația de tetracloretan — Combinatul de fibre sintetice Săvinești, instalațiile de amoniac de la Combinatul chimic Craiova, Combinatul de îngrășăminte chimice Arad, Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu — Măgurele, instalația de distilare atmosferică și în vid — Rafinăria Teleajen, instalația de producere a propilenoxidului și a propilenglicolilor de la Combinatu-chimic Rîmnicu — Vîlcea, instalația de granulare umedă a negrului de fum — Combinatul petrol chimic Pitești, dezvoltarea instalației de producere anvelope turism — Întreprinderea de anvelope „Victoria"-Florești, dezvoltarea capacității de producție anvelope — Întreprinderea de anvelope „Danubiana"-București ș.a.

Prin măsurile luate în întreprinderi, asigurarea unor materii prime suplimentare și a unor posibilități de desfacere, precum și a depășirilor de plan

realizate la unitățile preluate de la industria locală, unde au existat rezerve de capacități, s-au remediat în parte întîrzierile provocate de neintrările în funcțiune la termen a unor instalații noi, precum și de opririle instalațiilor datorită seismului din 4 martie 1977.

Pentru obținerea ritmurilor susținute de dezvoltare, este absolut necesară exploatarea extensivă și intensivă a instalațiilor, ceea ce implică folosirea integrală a fondului de timp disponibil și realizarea de parametri superiori la instalațiile, mașinile și utilajele puse în funcțiune.

Prin măsurile luate de colectivele de muncitori, tehnicieni și ingineri din întreprinderi, privind reducerea orelor de opriri pentru reparații accidentale, scurtarea duratei de reparații planificate, asigurarea cu piese de schimb prin lărgirea gamei reperelor asimilate în țară, în ateliere proprii, printr-o bună organizare a aprovizionării cu materii prime necesare desfășurării producției, prin organizarea locurilor de muncă și ridicarea nivelului de cunoștințe al muncitorului operator în industria chimică, întreprinderile din cadrul Ministerului Industriei Chimice au realizat în anul 1977 un grad de utilizare a fondului de timp disponibil de lucru la instalațiile principale de 89,5%, față de 88,4% realizat în anul 1976.

Planul anului 1978

În anul 1978, prin asigurarea unei asistențe tehnice, materiale și umane în special la întreprinderile preluate de la industria locală, se prevede îmbunătățirea activității lor în așa fel ca toate instalațiile să funcționeze fără întreruperi, asigurînd maximum de producție posibilă de realizat.

Pentru cel de-al treilea an al cincinalului — planul de stat al industriei chimice prevede o creștere a producției globale cu 16,8% față de anul 1977, ceea ce reflectă, în continuare, ritmurile înalte de dezvoltare care au fost asigurate acestei ramuri de vîrf în cadrul economiei țării. Sînt stabilite sporuri importante pentru toate domeniile, în principal pentru asigurarea produselor necesare în agricultură și zootehnie, construcția de mașini și electrotehnică, electronică și tehnica de calcul, industria textilă și pielăriei, a materialelor de construcții, în poligrafie și transporturi.

În anul 1978 se vor asigura circa 185 kg îngrășăminte chimice, în substanță activă, la un hectar de teren arabil. Cantitatea de pesticide ce va fi livrată agriculturii va fi cu 66% mai mare, la erbicide creșterea ridicîndu-se la 174%. Furajele proteice pentru zootehnie vor fi livrate de noua uzină de la Curtea de Argeș, vor fi produse cantități sporite de aminoacizi, vitamine și medicamente de uz veterinar. Industria textilă va primi cu 11,5% mai multe fire și fibre sintetice, într-o gamă largă de sortimente, industria cauciucului va produce în acest an aproape 5 milioane anvelope pentru autovehicule, tractoare și avioane.

Sarcinile ce revin industriei chimice din planul pe anul 1978 sînt deosebit de mobilizatoare, investițiile însumînd 23 miliarde lei, ceea ce reprezintă aproape 20% din totalul investițiilor industriale din economia țării. Pentru îndeplinirea acestor sarcini, preocuparea principală a ministerului o constituie crearea tuturor condițiilor de realizare integrală a planului anual de investiții care va marca o creștere de 26,7%, față de realizările anului 1977 fiind — ca volum — mai mare decît realizările întregului cincinal 1966—1970 în acest domeniu. În cursul anului 1978 se va pune în funcțiune un număr de 208 mari capacități urmărite la nivel central.

Datorită experienței care se conturează la Combinatul petrochimic Midia s-au creat condiții certe pentru intrarea înainte de termen în funcțiune a primelor capacități productive. De asemenea, sînt luate măsuri ce vizează obținerea unor cantități suplimentare de produse, rezultate din valorificarea complexă a resurselor de țiței și gaze, prin adîncirea gradului de chimizare a acestora, realizarea unor sortimente superioare de cauciucuri sintetice, fire și fibre sintetice, dezvoltarea producției de sinteză fină și de mic tonaj.

Creșterea eficienței economice

În prezent, în scopul înfăptuirii obiectivelor stabilite în Programul privind măsurile suplimentare de dezvoltare economico-socială a țării pînă în 1980, adoptat la Conferința Națională a P.C.R., preocupările oamenilor muncii din centralele și unitățile ministerului sînt axate pe obținerea unor cantități suplimentare de produse prin îmbunătățirea substanțială a activității economice. Ca urmare a indicațiilor secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, privind creșterea mai accelerată a productivității muncii, față de prevederile cincinalului, unitățile au adoptat noi programe speciale de măsuri care conduc la o sporire suplimentară a productivității cu peste 10%.

În anul 1977, *productivitatea muncii* pe ansamblul ministerului a depășit prevederile inițiale cu 2,2% echivalînd cu o producție suplimentară de 1,775 miliarde lei. Reflectînd preocuparea accentuată a partidului nostru pentru ridicarea nivelului eficienței economice în industria chimică, productivitatea muncii urmează să crească în anul 1978 cu 13,5%. Principalele resurse ale creșterii productivității muncii în industria chimică constau în: automatizarea completă a instalațiilor tehnologice, mecanizarea depozitării și transportului mărfurilor, introducerea mașinilor de calcul electronic, a ordinatoarelor de proces și gestiune.

În anul 1980 se prevede o *reducere a nivelului de cheltuieli*, față de realizările efective ale anului 1977, de circa 80 lei la 1 000 lei producție-marfă (10%) echivalentă cu o reducere în valoare absolută, pe cei trei ani, de peste 10 miliarde lei.

Această reducere va avea loc în condițiile creșterii producției-marfă cu peste 60% față de nivelul realizat în 1977 și va fi realizată în principal pe seama următorilor factori:

— Exploatarea unor instalații de mare capacitate cu productivitate ridicată. (Se vor obține îndeosebi produse petrochimice, fire și fibre sintetice, îngrășăminte chimice, medicamente, produse cosmetice, detergenți, coloranți ș.a.). Enumerăm în continuare

cîteva din instalațiile cu cheltuieli reduse la 1 000 lei producție-marfă: alcooli oxo și polietilenă de joasă presiune — Combinatul petrochimic „Solventul" - Timișoara, polietilenă de joasă presiune și polipropilenă — Combinatul petrochimic Teleajen, polietilenă de înaltă presiune la Combinatul petrochimic Brazi, cauciuc butadienstirenic la Combinatul petrochimic Borzești, îngrășăminte chimice, dezvoltare etapa a II-a, — de la combinatele Bacău, și Slobozia, produse sodice, medicamente de sinteză și intermediari pentru poliuretani, — Combinatul chimic Giurgiu dezvoltări fire și fibre sintetice pe instalații existente la Săvinești și Iași și în unități noi ce se vor realiza în anii 1976—1980 la Cîmpulung-Muscel, Corabia și Roman.

— Reducerea normelor de consum la materii prime, materiale, combustibili și energie.

— Creșterea productivității muncii și reducerea pe această bază a cheltuielilor de muncă vie.

— Reducerea cheltuielilor indirecte și a cheltuielilor administrativo-gospodărești.

În vederea realizării nivelurilor de cheltuieli din 1978, întreprinderile și centralele trebuie să acționeze cu toată hotărîrea pentru lichidarea greutăților care influențează în mod negativ realizarea costurilor de producție.

Una din preocupările principale ale activității industriei chimice o constituie *creșterea rapidă a eficienței fondurilor fixe*. Prin aplicarea hotărîrilor Conferinței Naționale a partidului, o parte din creșterile de producție se vor realiza cu investiții minime utilizînd la maximum spațiile construite existente, precum și dotările existente. Atît în acest cincinal, cît și pentru cincinalul viitor se urmărește dezvoltarea cu precădere a sectoarelor de producție cu eficiență sporită.

O cale importantă de creștere sub multiple forme a eficienței fondurilor fixe o constituie aceea de folosire a tehnologiilor cele mai moderne în instalațiile noi și de îmbunătățire continuă a tehnologiilor în instalațiile existente. Procesul de înnoire este elocvent exprimat de faptul că valoarea produselor noi și reproiectate reprezintă 16% din valoarea producției-marfă a anului 1978. Anul acesta în industria chimică vor intra în fabricație curentă 25 de noi tehnologii pe baza cărora se va realiza o producție de circa 7 miliarde lei.

În activitatea de perfecționare a tehnologiilor o preocupare importantă o constituie *reducerea consumurilor energetice, electrice și termice*, o atenție deosebită acordîndu-se recuperărilor de căldură și de gaze reziduale, eliminării accidentelor tehnice, funcționării instalațiilor la parametrii proiectați. Pentru anul 1978 s-a prevăzut să se obțină pe aceste căi o economie de 3,8 mil. tone combustibil convențional, respectiv 17% din necesarul total de combustibil pentru necesitățile industriei chimice. Marii consumatori, cum ar fi industria petrochimică, urmează să recupereze sub formă de energie termică sau resurse secundare combustibile o cantitate de 1,47 mil. tone combustibil convențional, iar în industria de îngrășăminte chimice se vor recupera 2,2 mil. tone combustibil convențional.

Cercetarea științifică — factor hotărîtor în împlinirea deziderатului: de la creșteri cantitative la opțiuni calitative

Modelul nostru de creștere economică cunoaște astăzi, în lumina ideilor expuse de tovarășul Nicolae Ceaușescu în Raportul prezentat la Conferința Națională, o semnificativă redimensionare, îmbogățindu-se cu noi valențe; este vorba, în esență, de intrarea economiei românești într-o nouă fază a evoluției sale, în care factorii calitativi ai creșterii economice — productivitatea muncii, reducerea cheltuielilor de producție, folosirea intensivă a mașinilor și utilajelor, diminuarea consumurilor de materii prime și materiale, de energie și combustibil, îmbunătățirea calității produselor și ridicarea nivelului lor tehnic — capătă importanță hotărîtoare, iar reproducția lărgită de tip intensiv devine predominantă. Asemenea comandamente majore le-a avut în vedere secretarul general al partidului formulînd imperativul de „a transforma cantitatea într-o nouă calitate".

Pentru a răspunde acestei cerințe fundamentale a dezvoltării, plecăm de la premisa demonstrată de realitatea dezvoltării noastre din ultimii ani, manifestată cu deosebire în acest cincinal al revoluției tehnico-științifice, că cercetarea, ingineria tehnologică și proiectarea sînt factori hotărîtori ai progresului. Acestea pot realiza tehnologii care să genereze, pe de o parte, produse cu caracteristici fizice și chimice de înaltă calitate și utilitate, iar pe de altă parte, să determine mutații în structura producției industriei chimice, prin elaborarea de procese tehnologice în scopul obținerii unor materiale sintetice superioare celor existente, cu un grad înalt de prelucrare a resurselor naturale, asigurîndu-se scăderea substanțială a marilor consumuri de energie electrică și termică, realizarea unor procese tehnologice fără poluare și fără produse secundare. La dinamismul industriei chimice, la diversificarea producției sale a contribuit într-o mare măsură propria noastră concepție științifică, ce a găsit un larg cîmp de afirmare în puternice institute și centre de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare coordonate dé către Institutul central de chimie. Activitatea de cercetare este orientată cu și mai multă tărie, acum, spre elaborarea proceselor care valorifică resursele naturale ale țării, inclusiv a zăcămintelor cu conținut scăzut de metale, continuarea tehnologiilor, reintroducerea în circuitul productiv a deșeurilor și a altor resurse secundare. Un loc distinct îl ocupă în tematica de cercetare domenii noi ale tehnologiei chimice, cum sînt microbiologia industrială, stereochimia moleculară, chimia sintezelor fine pentru obținerea materialelor de înaltă puritate și semiconductoare.

Conferința Națională a partidului a stabilit că o sarcină importantă ce revine chimiei este *adîncirea gradului de chimizare* a resurselor de țiței și gaze. În această direcție, va spori simțitor în următorii ani, cantitatea de hidrocarburi chimizate. Creșterea nu va fi însă numai cantitativă, ci și calitativă. Astfel, realizarea unor noi capacități de producție și a noi sortimente de cauciucuri va duce la mărirea cu 15% a valorii obținute dintr-o tonă

de monomer. La gazul metan, paralel cu ridicarea gradului de chimizare, care va ajunge în anul 1980 la 25% față de 5% în 1975, prin intrarea în funcțiune a noilor capacități de îngrășăminte cu azot, echilibrate din punct de vedere termoenergetic, valoarea produselor va crește cu 12%.

Cooperarea economică internațională și exportul în industria chimică

Antrenarea industriei chimice în proporție tot mai mare la activitatea de comerț exterior se concretizează prin livrarea la export a unui volum sporit de produse chimice și îndeosebi îngrășăminte minerale, materiale plastice, cauciucuri sintetice, produse petrochimice, medicamente, coloranți, cosmetice și altele. În acest fel în anul 1978 exportul va crește cu 24,4%, față de anul 1977.

Pentru intensificarea căilor de creare a unor schimburi stabile de produse chimice, de acces la tehnica și tehnologia înaintată, de creștere a exportului din domeniile de concepție ale cercetării și proiectării de tehnologii chimice inclusiv utilajele care se fabrică în țară, o atenție deosebită a fost dată în cursul anului 1977 și activității de cooperare economică internațională.

În relațiile cu țările socialiste s-a urmărit extinderea acțiunilor bilaterale privind specializarea și cooperarea în producție, avînd încheiate circa 30 convenții. Acestea au în vedere în primul rînd asigurarea unor materii prime pentru industria chimică, precum și a altor produse care în prezent se importă din vest, îndeosebi produse chimice de mic tonaj, cum sînt: pesticide, medicamente, coloranți și intermediari organici, produse auxiliare pentru industria textilă și de pielărie etc. Pentru anul 1978 se preconizează creșterea volumului acestor schimburi.

Cooperarea multilaterală în cadrul CAER, INTERCHIM și INTERCHIMFIBRE a contribuit la dezvoltarea specializării în producție și mărirea volumului schimburilor de mărfuri.

Acțiunile de cooperare cu țările în curs de dezvoltare au cuprins livrările de lucrări de inginerie pentru rafinării și instalații petrochimice și chimice, precum și asistența tehnică pentru montaj, puneri în funcțiune și management de exploatare la livrările complexe realizate de Ministerul Industriei Construcțiilor de Mașini. Dintre acestea menționăm rafinăriile Haladia — India Banias — Siria, Zarqa — Iordania, Karaki — Pakistan, Pancevo — Iugoslavia, Fabrica de sodă El Mex — Alexandria — Egipt, instalația de acid sulfuric Abu Zaabal—Egipt, instalațiile de fire poliacrilice și vitamina „C" — R.P.D. Coreeană.

În relațiile cu țările industriale dezvoltate se urmărește asigurarea cooperării în producție, în scopul fabricării în țară a unor produse nerealizate pînă în prezent.

Un capitol deosebit în acțiunea de cooperare cu aceste țări îl ocupă societățile mixte de producție și comercializare cu reședința în Republica Socialistă România, cît și societățile comerciale cu reședința în străinătate. Ele contribuie la mărirea volumului de export al produselor chimice și obținerea unor importuri avantajoase de pe piețele de reședință. În prezent, în țara noastră funcționează Societatea mixtă româno-italiană RIFIL cu sediul la Săvinești, realizată în scopul prelucrării fibrelor pentru tricotaje. În cursul anului 1978 urmează a fi pusă în funcțiune societatea mixtă româno-japoneză RONIPROT cu sediul la Curtea de Argeș, pentru producerea proteinelor sintetice din normal-parafine.

Societăți mixte comerciale pentru desfacerea produselor chimice își desfășoară activitatea în Italia (ROMITAL), în R.F. Germania (CONTICHEMIE), în Anglia (ARCODE), în Franța (DECOFRA), iar pentru produsele petroliere în Grecia (ELPEX) și Italia (DALPEX) ș.a.

Oamenii progresului tehnic

Noile tehnologii, ce se disting printr-un înalt grad de automatizare, cu procese supravegheate și reglate de la distanță, care folosesc modelele matematice și tehnica electronică de calcul, influențează direct exigențele privind pregătirea profesională a tuturor cadrelor din industria chimică. Gradul de noutate al soluțiilor inginerești pentru noile obiective de investiții care vor intra în funcțiune în acest an și în viitor a determinat restructurarea programelor de pregătire și perfecționare atît a muncitorilor, cît și a specialiștilor. De asemenea, se au în vedere, în continuare, măsuri care să ducă la îmbunătățiri calitative în însăși structura forței de muncă existente — și anume pentru policalificarea lucrătorilor. Acest proces continuu are drept scop formarea lucrătorului modern din industria chimică: om multilateral, cu un orizont larg, a cărui pregătire să-i permită adaptări tehnologice rapide, intervenții uneori spontane, în asigurarea bunului mers al instalațiilor.

Pentru asigurarea forței de muncă calificată în toate domeniile de activitate ale industriei chimice, au fost inițiate acțiuni pentru atragerea în producție a personalului apt de muncă și neîncadrat, îndeosebi din rîndul tineretului din localitățile limitrofe întreprinderilor productive sau din localități apropiate. În cursul anului 1978, cînd sarcinile de investiții sînt mai mari în raport cu anii precedenți, numărul absolvenților din învățămîntul profesional și liceal de specialitate va crește cu 25% față de 1977.

În vederea legării tot mai mult a învățămîntului de producție, pentru următorii ani s-au prevăzut măsuri de asigurare a unităților școlare cu tot ceea ce este necesar învățămîntului modern. Numai pentru dotări s-au alocat în anul 1978 circa 10 milioane lei.

★

Colectivele de muncă din unitățile industriei chimice sînt ferm hotărîte să-și intensifice activitatea pentru realizarea planului cincinal și a programului suplimentar aprobat de Conferința Națională, răspunzînd astfel încrederii pe care partidul o acordă acestui important detașament al clasei muncitoare, participant activ la revoluția științifică și tehnică contemporană, la creșterea potențialului tehnico-economic necesar făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate în Republica Socialistă România.

▲ ▲ ▲

ION ILIUȚĂ
IOSIF DRIMUȘ
MARIA PREDA

Sinteze de argile organofile
I. Materii prime și cercetări preliminare

D.C. 666.32

This article is a first part of a more ample work dealing with the syntheses of organophilic clay based on indigenuous raw materials. A description is made of the inorganic raw materials used (the bentonites of Orașul Nou, Valea Chioarului and Gurasada) and the cationic tensides used in the process of organophyly, viz. of high-grade amines and aliphate diamines, naphthenic products, etoxylated amines, quaternary ammonium salts. The preliminary tests have outlined a suitable working procedure to be resorted to in further relevant investigations.

Argilele organofile sînt substanțe obținute prin reacția de dublu schimb ionic dintre argilele naturale și tensidele cationice sub formă de săruri. Pentru oleofilizare se folosesc, în special, argilele bentonitice, care, datorită structurii lor specifice, permit includerea substanței organice în celula elementară a montmorillonitului.

În țara noastră se găsesc zăcăminte de argile bentonitice la Orașul Nou, în județul Satu-Mare. Conținutul total de minerale argiloase din această argilă este destul de ridicat, și anume 85—95%. Capacitatea de schimb cationic are, pentru bentonita de Orașul Nou, valoarea de 49 meg/100 g argilă. Conținutul de nisip care se poate îndepărta prin spălare este de 5—15%. De asemenea, există zăcăminte de bentonită la Valea Chioarului și Gurasada.

Prin alegerea corespunzătoare a substanței organice folosită pentru oleofilizare, se ajunge la obținerea unei argile ale cărei proprietăți hidrofile se micșorează considerabil, crescînd în aceeași măsură caracteristicile organofile.

Datorită acestor noi proprietăți, argilele organofile și-au găsit multiple utilizări: la fluidele de foraj, în domeniul unsorilor consistente, al lacurilor, al cernelurilor etc. [1].

I. MATERIILE PRIME

1. Materiile prime anorganice

Pentru studiu s-au utilizat bentonitele de Orașul Nou, Valea Chioarului și Gurasada.

2. Materiile prime organice

Pentru oleofilizare s-au folosit alchilamine superioare și derivați ai acestora, precum și amine naftenice [2] (tabelul 1). În marea lor majoritate, tensidele cationice utilizate au fost sintetizate în cadrul laboratorului de tehnologie chimică organică din Institutul politehnic București, după tehnologii proprii, utilizînd exclusiv materii prime indigene.

Tensidele folosite sînt de două feluri: substanțe unitare și substanțe neunitare. Substanțele unitare au caracteristici cunoscute, și de aceea nu mai este necesară caracterizarea lor; în schimb, principalele caracteristici ale tensidelor constituite din amestecuri de substanțe și care au dat rezultate bune în procesul de oleofilizare sînt prezentate în tabelul 2.

II. COMPORTAREA LA TRATAMENT TERMIC A ARGILELOR MONTMORILLONITICE FOLOSITE PENTRU OLEOFILIZARE

1. Comportarea la tratament termic a bentonitei de Orașul Nou

Pentru studiul comportării la tratament termic a argilelor bentonitice s-au folosit termoderivatograful OD-102. Curbele termoderivatografice efectuate pe bentonita de Orașul Nou sînt prezentate în figura 1. Astfel, pe curba de analiză termică diferențială se constată prezența a trei efecte endotermice: primul efect endotermic este cuprins între 40 și 300°C și este însoțit de o pierdere de masă de 12,3% (fig. 1, curba TG). El rezultă din suprapunerea parțială a două efecte, dintre care primul este cuprins în intervalul 40—220°C și are loc cu maximum de viteză la temperatura de 140°C. Cel de-al doilea efect are loc în intervalul 120—300°C și se desfășoară cu maximum de viteză la 220°C. Acest efect este caracteristic eliminării apei adsorbite pe materialul argilos. Alura dedublată a acestuia arată, conform datelor din literatură, că în complexul adsorbtiv al argilei predomină ionii alcalino-pămîntoși. Un alt efect endotermic apare la temperaturi cuprinse între 520 și 590°C, desfășurîndu-se cu maximum de viteză la temperatura de 560°C. Acest efect este caracteristic eliminării

Tabelul 1

CORESPONDENȚA DINTRE NUMĂRUL TENSIDEI, TIPUL ȘI NATURA RADICALULUI HIDROCARBONAT R*

Nr. tensidei	Formula generală	Natura radicalului hidrocarbonat R*
1	$R-NH_2$	din acizi naftenici cu 14—18 atomi de carbon în moleculă
2	$R-NH_2$	din acizi naftenici cu 10—13 atomi de carbon în moleculă
3	$R-NH-(CH_2)_3-NH_2$	din acizi naftenici cu 14—18 atomi de carbon în moleculă
4	$R-NH_2$	din acizi grași din seu de bovine
5	$R-NH-(CH_2)_3-NH_2$	din acizi grași din seu de bovine
6	$R-NH_2$	din acizi sintetici cu 10—16 atomi de carbon în moleculă
7	$R-NH-(CH_2)_3-NH_2$	din acizi sintetici cu 10—16 atomi de carbon în moleculă
8	$R-NH_2$	din acid oleic
9	R_2NH	din acid oleic
10	R_2NH	din acizi grași din seu de bovine
11	$R-NH-(CH_2CH_2O)_7-H$	din acizi grași din seu de bovine
12	$R-NH-(CH_2)_3-NH_2$	din acizi grași din ulei de floarea soarelui
13	$R_2N^+(CH_3)_2Cl^-$	din acid stearic
14	$R-NH_2$	din acid lauric
15	$R-NH_2$	din acid miristic
16	$R-NH_2$	din acid palmitic
17	$R-NH_2$	din acid stearic

Observație *. Acizii transformați în amine și în derivații acestora prin succesiunea de reacții:

$$R'COOH \xrightarrow[-2H_2O]{+NH_3} R'CN \xrightarrow{+2H_2} R'CH_2NH_2 \left(\begin{matrix}R'CH_2\\R'CH_2\end{matrix}\!\!>NH\right)$$

apei din mineralul caolinit, prezent în această argilă conform reacției:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{-2H_2O} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

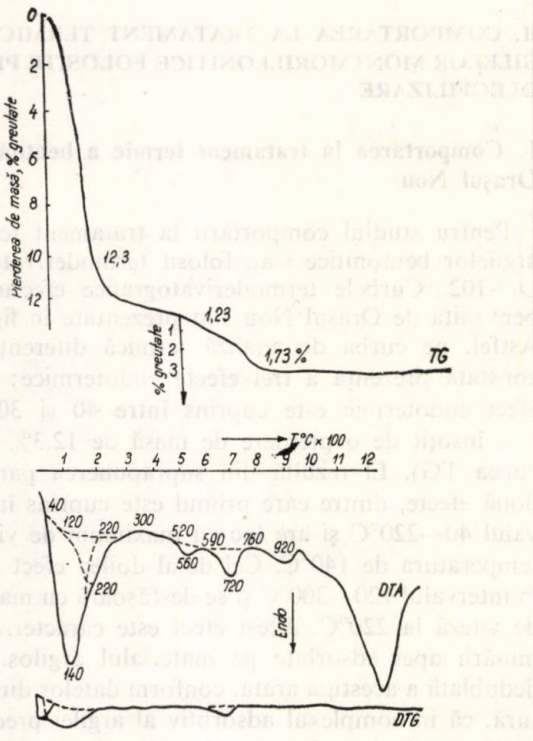


Fig. 1. Curbele termoderivatografice ale bentonitei de Orașul Nou. Viteza de încălzire 5°C/min; ATD 1/5; DTG 1/10.

ducînd la formarea metacaolinitului.

Efectul endotermic cuprins în limitele de temperaturi 590—760°C și care se desfășoară cu maximum de viteză la 720°C, este caracteristic eliminării apei hidroxilice sub formă de vapori din structura montmorillonitului, conform reacției:

$$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \xrightarrow{-H_2O} Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

Cunoscîndu-se cantitatea de apă eliberată în cele două procese se poate aprecia că raportul cantitativ între cele două minerale argiloase caolinit: montmorillonit este de 1:3, predominînd mineralul montmorillonitic. Efectul exotermic de la temperatura de 920°C reprezintă un efect de reorganizare structurală.

2. Comportarea la tratament termic a bentonitei de Valea Chioarului

Curbele termoderivatografice ale argilei de Valea Chioarului sînt prezentate în figura 2. Din figură se constată prezența unui efect endotermic complex de temperatură joasă, constituit din suprapunerea a două efecte: primul, cuprins între 40 și 150°C, care se desfășoară cu maximum de viteză la temperatura de 100°C; cel de-al doilea, cuprins între 100 și 320°C, se desfășoară cu maximum de viteză la temperatura de 150°C. Prin compararea cu termogramа argilelor sodice preparate, se constată că în complexul adsorbtiv al acestei bentonite predomină ionul sodiu. Efectul este însoțit de o pierdere de masă de circa 10%, el putînd fi atribuit eliminării apei adsorbite. La temperaturi mai mari se observă, de asemenea, prezența a două efecte endotermice: unul cuprins între 440 și 580°C și care atinge viteza maximă la temperatura de 540°C. Acest efect este caracteristic eliminării apei din mineralul caolinitic, care duce la formarea metacaolinitului. Cel de-al doilea efect este

Tabelul 2

CARACTERISTICILE CÎTORVA TENSIDE

Nr. crt.	Caracteristica	Numărul tensidei				
		1	4	5	6	8
1	Punct de topire, °C	lichid la 0°C	38—42	42—45	28—30	32—34
2	Punct de aprindere, °C	—	170	—	—	—
3	Densitate, d_4^{20}	0,910	0,870	0,876	0,866	0,860
4	Indice de refracție, n_D^{20}	1,4872	1,4420	1,4482	1,4290	1,4395
5	Azot aminic total, %	4,70	5,10	9,15	6,90	4,74
6	Azot total Kjeldahl, %	4,95	5,60	9,35	7,50	5,30
7	Azot aminic primar, %	4,50	4,80	3,95	6,70	4,60
8	Azot aminic secundar, %	0,20	0,30	5,20	0,20	0,14

cuprins în intervalul 580—760°C, desfășurîndu-se cu maximum de viteză la 690°C. Acest efect este caracteristic eliminării apei din montmorillonit. Efectul exotermic de la temperatura de 920°C este caracteristic reorganizării structurale a argilei. Rezultă că și această argilă este constituită din caolinit și montmorillonit, preponderent fiind montmorillonitul.

Bentonita de Gurasada are o structură asemănătoare cu cea a bentonitei de Valea Chioarului, dar are un complex adsorbtiv predominant calcic.

III. ACTIVITATEA BENTONITELOR

Pentru ca bentonitele naturale să fie capabile de organofilizare este necesară activarea lor, adică înlocuirea ionului Ca^{2+} din complexul adsorbtiv cu ionul Na^+. Aceasta se poate realiza prin utilizarea electroliților, cum ar fi NaCl sau Na_2CO_3, adăugați în suspensia apoasă, diluată, a bentonitei calcice. În cazul folosirii clorurii de sodiu, deplasarea se realizează prin efectul de masă, astfel că ionul Na^+ trebuie să fie în exces față de ionul Ca^{2+}. La activarea cu carbonat de sodiu reacția de schimb este ireversibilă, fără a fi necesar exces de ioni, datorită formării carbonatului de calciu, practic insolubil în apă. Cunoscînd capacitatea de schimb a bentonitelor naturale, se pot calcula cantitățile de electrolit cu care trebuie tratate acestea pentru a le transforma în forma sodică. Astfel, pentru bentonita de Orașul Nou, avînd capacitatea de schimb de 49 meg/100 g argilă, este necesară o cantitate de 2,92 g NaCl/100 g argilă. Totuși, tratamentul cu numai 2% NaCl este suficient pentru înlocuirea completă a ionilor de calciu.

Analiza termică diferențială efectuată asupra acestei bentonite tratată cu 2% NaCl (fig. 3) arată următoarele efecte endotermice: primul efect, care are loc în intervalul 40—200°C și se desfășoară cu maximum de viteză la temperatura de 150°C; el este însoțit de o pierdere de masă de 6,2%. Conform datelor din literatură rezultă că ionii bivalenți adsorbiți pe argila naturală au fost complet înlocuiți cu ionul de sodiu. Acest fapt se constată prin aceea că efectul este

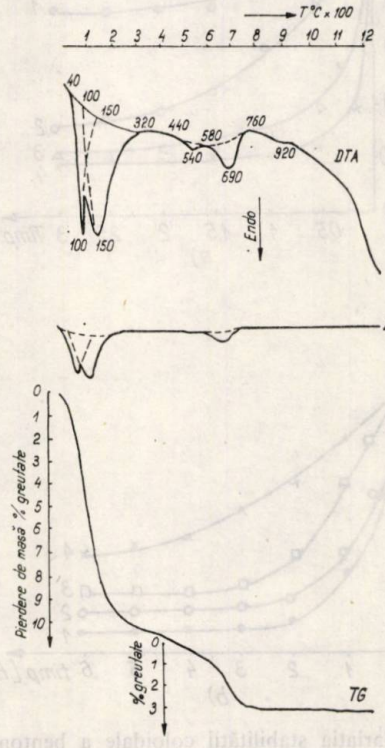


Fig. 2. Curbele termoderivatografice ale bentonitei de Valea Chioarului. Viteza de încălzire 5°C/min; ATD 1/5; DTG 1/10.

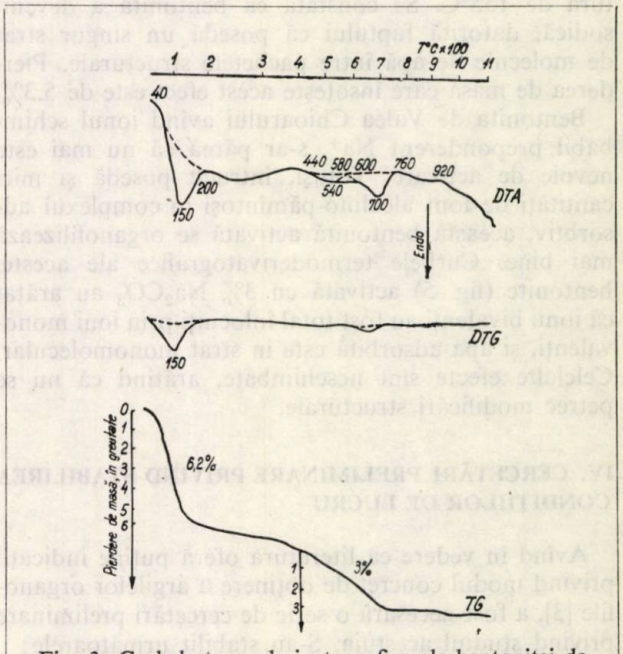


Fig. 3. Curbele termoderivatografice ale bentonitei de Orașul Nou activată cu 2% NaCl. Viteza de încălzire 5°C/min; ATD 1/5; DTG 1/10.

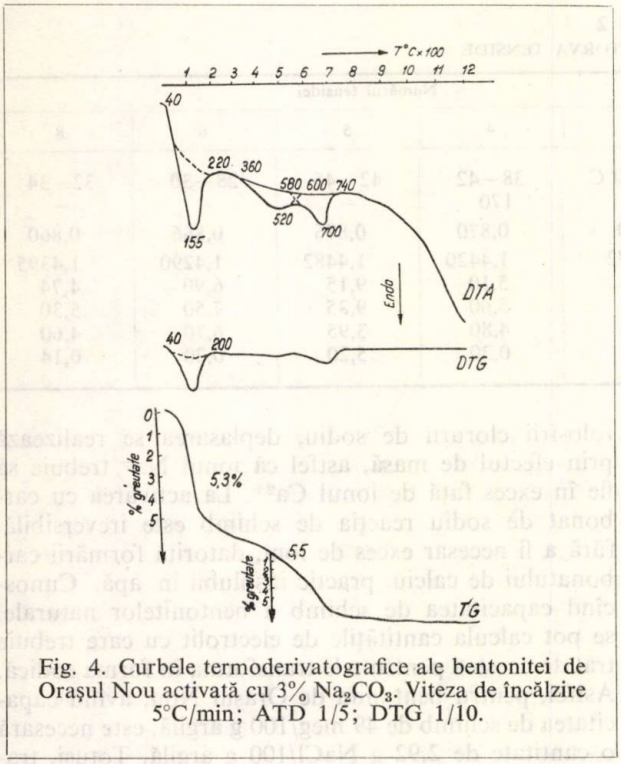


Fig. 4. Curbele termoderivatografice ale bentonitei de Orașul Nou activată cu 3% Na_2CO_3. Viteza de încălzire 5°C/min; ATD 1/5; DTG 1/10.

simplu și nu dedublat, iar pierderea de masă este jumătate din cea corespunzătoare argilei naturale. În privința celorlalte efecte de pe curbă, se constată că rămîn identice cu cele din argila naturală, ceea ce arată că prin tratamentul de activare aceasta nu suferă modificări structurale.

Curbele termoderivatografice ale argilei de Orașul Nou tratată cu 3% Na_2CO_3 sînt prezentate în figura 4. Pe curba de analiză termică diferențială se constată prezența unui efect simplu în intervalul 40—220°C, care se desfășoară cu maximum de viteză la temperatura de 155°C. Se constată că bentonita a devenit sodică, datorită faptului că posedă un singur strat de molecule de apă între pachetele structurale. Pierderea de masă care însoțește acest efect este de 5,3%.

Bentonita de Valea Chioarului avînd ionul schimbabil preponderent Na^+, s-ar părea că nu mai este nevoie de activare. Totuși, întrucît posedă și mici cantități de ioni alcalino-pămîntoși în complexul adsorbtiv, această bentonită activată se organofilizează mai bine. Curbele termoderivatografice ale acestei bentonite (fig. 5) activată cu 3% Na_2CO_3 au arătat că ionii bivalenți au fost total înlocuiți prin ioni monovalenți, și apa adsorbită este în strat monomolecular. Celelalte efecte sînt neschimbate, arătînd că nu se petrec modificări structurale.

IV. CERCETĂRI PRELIMINARE PRIVIND STABILIREA CONDIȚIILOR DE LUCRU

Avînd în vedere că literatura oferă puține indicații privind modul concret de obținere a argilelor organofile [3], a fost necesară o serie de cercetări preliminare privind studiul acestuia. S-au stabilit următoarele:

a. Aducerea în suspensie a bentonitei se realizează cel mai ușor prin introducerea acesteia în cantități mici în apă și sub agitare continuă. Acest procedeu permite obținerea unei suspensii omogene, fără aglomerări de particule, într-un timp relativ scurt (10—15

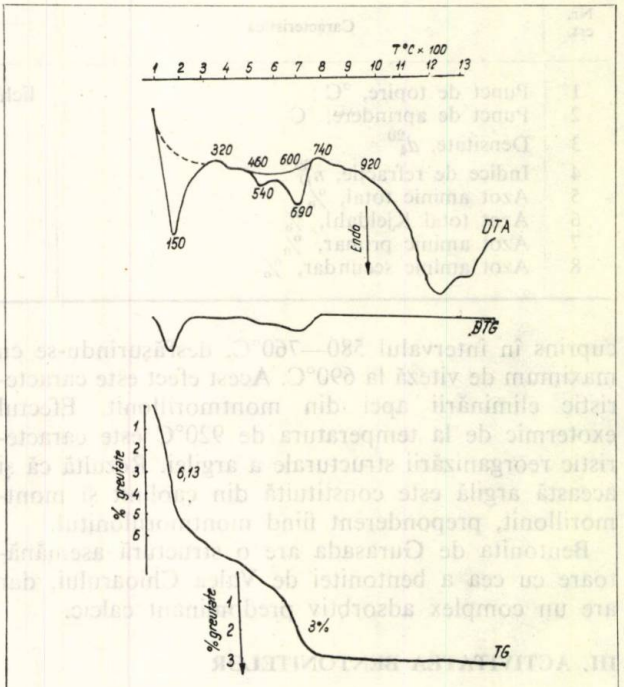


Fig. 5. Curbele termoderivatografice ale bentonitei de Valea Chioarului activată cu 3% Na_2CO_3. Viteza de încălzire 5°C/min; ATD 1/5; DTG 1/10.

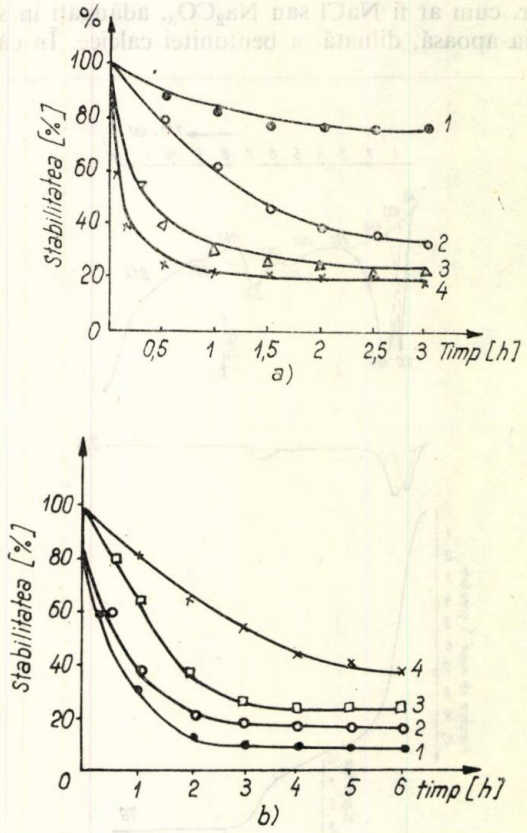


Fig. 6. Variația stabilității coloidale a bentonitei de Orașul Nou organofilizată cu tensida nr. 1:
a — în apă; *b* — în motorină;
1 — 8% tensidă; *2* — 12% tensidă; *3* — 16% tensidă; *4* — 20% tensidă.

min la scară de laborator). În cazul bentonitelor neactivate, o concentrație de 30—35% substanță uscată în apă permite o agitare eficientă în cazul în care se folosește un agitator adecvat (cel mai eficace este agitatorul cu palete sau cu ancoră). În cazul bentonitelor activate, ulterior uscate și măcinate, suspensia se realizează mai greu, timpul necesar pentru obținerea unei suspensii uniforme fiind de 2—3 ori mai lung. Viscozitatea acestor suspensii este, de asemenea, în funcție de cantitatea și natura agentului activant. Concentrația suspensiilor în cazul bentonitelor activate nu poate fi mai mare de 10—15%.

b. *Intervalul de temperatură și timpul de reacție*

Experimentele preliminare efectuate au arătat că bentonitele calcice neactivate nu se organofilizează corespunzător, deoarece ionul Ca^{2+} este greu schimbabil cu cationi organici. După înlocuirea acestuia cu ioni Na^{+}, prin activarea bentonitei, aceasta se organofilizează ușor, procesul avînd loc în condiții bune la temperaturi de pînă la 90°C. Concentrația optimă de substanță argiloasă activată în apă trebuie să fie de maximum 15%, pentru ca reacția să decurgă în bune condiții. Timpul necesar pentru reacție nu a depășit 2,5—3 ore.

c. *Natura și concentrația substanței organice*

Pentru organofilizare s-au folosit tensidele cationice de tipul aminelor primare cu restul hidrocarbonat provenit de la acizii din seu, respectiv din acizii naftenici cu 14—18 atomi de carbon. Concentrația tensidei față de bentonita uscată trebuie să fie de minimum 10%, caz în care dispar proprietățile hidrofile (se depune în apă), dar proprietățile organofile sînt slabe (fig. 6). După cum se constată din figură, la o concentrație de 16% tensidă față de bentonită, produsul organofilizat obținut se depune destul de rapid din apă (fig. 6 a), în timp ce la concentrația de 20% tensidă proprietățile organofile sînt mai pregnante, stabilitatea în motorină crescînd simțitor (fig. 6 b). Concentrația maximă de tensidă cationică nu trebuie să depășească 66%, față de bentonita inițială, deoarece produsul de reacție este imposibil de filtrat. Tensidele utilizate sub formă de acetați dau rezultate mai slabe decît cele sub formă de clorhidrați, așa cum se poate constata din figura 7, în care se prezintă comparativ stabilitățile în motorină a două tipuri de argile naturale cu trei tipuri de tenside cationice. Gradul de stabilitate în cazul utilizării clorhidraților, în calitate de anioni ai tensidelor, este cu 10—20% superior acetaților. Aceasta se poate explica prin solubilitatea mai redusă în apă a clorhidraților față de acetați, ceea ce mărește tendința lor de a se adsorbi la suprafața argilei.

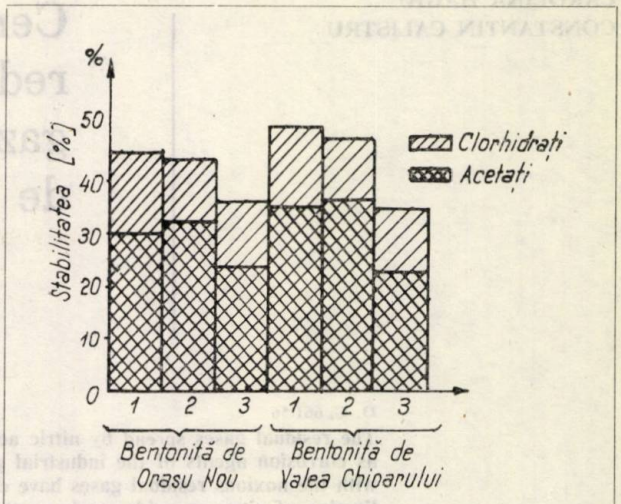


Fig. 7. Influența anionului tensidei asupra stabilității în motorină a argilei organofile după 24 ore. Concentrația 10% în motorină; concentrația tensidei 30% în argila organofilă:
1 — tensida nr. 4; *2* — tensida nr. 6; *3* — tensida nr. 1.

d. *Uscarea și măcinarea produsului*

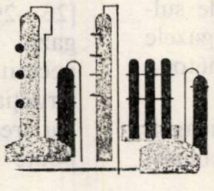
Uscarea produsului de reacție decurge cu viteză redusă atît datorită cantității mari de apă ce trebuie îndepărtată, cît și formării unui strat impermeabil la suprafața acestuia. Temperatura de uscare nu trebuie să depășească 105—110°C, deoarece produsul se poate degrada, deteriorîndu-i-se proprietățile. Măcinarea produsului este greoaie, deoarece este lipicios. Dintre bentonitele studiate rezultate bune au cele de Valea Chioarului, Orașul Nou și Gurasada.

V. CONCLUZII

1. S-au analizat bentonitele de Orașul Nou, Valea Chioarului și Gurasada, care au fost utilizate drept suport anorganic pentru sinteze de argile organofile.
2. S-au activat bentonitele enumerate, utilizîndu-se NaCl și Na_2CO_3; analizele efectuate asupra acestora au demonstrat că au devenit bentonite sodice.
3. S-au enumerat și caracterizat tensidele utilizate ca agenți de organofilizare.
4. S-a găsit un mod de lucru convenabil, stabilindu-se limite mai largi pentru parametrii de lucru: concentrația bentonitei în apă, raportul tensidă-bentonită, timp și temperatură de reacție.

Bibliografie

1. Drimuș, I. și Iliuță, I., Rev. Chimie, **26**, nr. 11, 1975, p. 908.
2. Drimuș, I., și Iliuță, I., Bul. Inst. politehnic București, **35**, nr. 2, 1973, p. 51.
3. Drimuș, I., Dinescu, R., Iliuță, I. și Preda, M., Brevet R. S. România, nr. 60311, 1976.



CAROLINA HAGIU
CONSTANTIN CALISTRU

Cercetări asupra procesului de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalațiilor de acid azotic. I

D, C, 661.56

The residual gases spread by nitric acid installations are strong pollutants and act as corrosion agents of the industrial plants. Research work aiming at doing away with the noxious residual gases have concentrated, on the one hand, on the capitalization of nitrogen oxides and, on the other hand, on their removal. The authors carry out an in-depth analysis of the residual gases produced by nitric acid installations. A number of experiments have been performed aiming at testing three types of non-platinic catalysts to be used to catalytically destroy nitrogen oxides. The most active catalyst has proved to be that based on Ni and containing 20 per cent of NiO; the transformation degree has been found to be equal to the unit between 400—600°C and the contact time ranges from 1.4—0.4 s.

Gazele reziduale provenite de la instalațiile de fabricare a acidului azotic diluat conțin, în funcție de presiunea la care se realizează procesul de absorbție, 0,1 — 0,5% oxizi de azot, 2 — 4% O_2 și 96—98% azot. Aceste gaze constituie un puternic agent poluant și determină coroziunea intensă a instalațiilor industriale. În același timp, oxizii de azot conținuți în gazele reziduale constituie pierderi de componente utile, ceea ce are ca efect micșorarea eficienței instalațiilor industriale de obținere a acidului azotic.

Existența acestor două mari inconveniente a determinat efectuarea, în ultimii ani, a numeroase cercetări în acest domeniu. Cercetările sînt orientate în două direcții principale: valorificarea oxizilor de azot reziduali sub forma unor produse finite și distrugerea oxizilor de azot prin reducere la azot elementar.

În direcția valorificării oxizilor de azot reziduali s-au cercetat și se cunosc multe aspecte pe care le implică aplicarea practică a următoarelor procedee:

1. Absorbția oxizilor de azot reziduali în soluții alcaline [NaOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$] [1—4] în scopul obținerii azotaților și azotiților. Procedeul este depășit și nu mai prezintă importanță economică datorită consumului mare de energie, costului ridicat al absorbantului și dificultăților în exploatare.

2. Absorbția în acid sulfuric concentrat [5—7], urmată de desorbție prin barbotare de azot. Procedeul prezintă avantajul că se realizează un grad de absorbție apropiat de 100%, oxizii de azot desorbiți pot fi reutilizați, iar acidul sulfuric concentrat se recirculă.

3. Absorbția în soluții de sulfit — bisulfit de amoniu [8]. Se utilizează, în general, soluții reziduale de sulfit — bisulfit rezultate la eliminarea SO_2 din gazele reziduale de la fabricile de acid sulfuric prin metoda absorbției în apă amoniacală.

4. Adsorbția oxizilor de azot reziduali pe silicagel, cărbune activ sau zeoliți sintetici (site moleculare) [9—12], urmată de desorbție și regenerarea adsorbantului prin suflare de aer. Oxizii de azot obținuți se reutilizează în instalația de fabricare a acidului azotic.

5. Absorbția în suspensii acide de pentaoxid de vanadiu [13], în soluții alcaline, cu obținere concomitentă de îngrășăminte azotoase [14], în soluții de amoniac [15, 16] și de azotat de amoniu [17] sînt cîteva procedee recent luate în studiu și pentru care nu există date care să permită analizarea posibilităților de trecere la scară industrială.

Cercetările efectuate pînă în prezent în domeniul distrugerii oxizilor de azot reziduali prin reducere la azot elementar sînt axate, aproape exclusiv, pe utilizarea proceselor catalitice. Sînt puține indicații referitoare la distrugerea oxizilor prin alte procedee. Astfel, absorbția în soluții de azotat de uree [18, 19] este un procedeu care se bazează pe reacția dintre uree și oxizii de azot:

$$N_2O_3 + (NH_2)_2CO = 2\ N_2 + CO_2 + 2\ H_2O$$

Această metodă se aplică, în general, pentru distrugerea oxizilor de azot rezultați în procesele în care se utilizează acidul azotic concentrat ca agent oxidant. S-a cercetat, de asemenea, și descompunerea catalitică a bioxidului și oxidului de azot pe diferiți catalizatori [40—43]. Procedeele catalitice de reducere a oxizilor de azot la azot cunoscute pînă în prezent sînt individualizate după natura agentului reducător utilizat și după tipul de catalizator [20—49]. Drept agent reducător se utilizează gazul natural [20—25], hidrogenul sau gaze de purjă ce conțin hidrogen [26—29], amoniacul [30—34] și oxidul de carbon sau gazul de apă [35—39]. Utilizarea gazului metan necesită temperaturi ridicate, ceea ce complică construcția reactorului și implică instalații auxiliare pentru recuperarea căldurii. Hidrogenul, atunci cînd poate fi obținut la cost coborît (gaze de purjă din

industria amoniacului, sau chiar gaz brut de sinteză), este un agent reducător foarte convenabil.

Amoniacul este recunoscut ca un agent reducător foarte activ în cazul în care se utilizează catalizatorii de platină. Totuşi, catalizatorii de platină activează şi reacţia dintre amoniac şi oxigenul conţinut în gazele reziduale şi, în plus, sînt foarte sensibili la acţiunea otrăvurilor.

Un interes deosebit îl prezintă utilizarea gazelor reziduale din industria amoniacului, şi anume gazele provenite din instalaţiile de eliminare a oxidului de carbon din gazul brut de sinteză [35]. În majoritatea instalaţiilor industriale, aceste gaze reziduale, cu un conţinut de circa 40% CO, se aruncă parţial sau total în atmosferă. Utilizarea gazelor reziduale din instalaţia de eliminare a oxidului de carbon din gazul brut de sinteză pentru reducerea oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalaţiilor de fabricare a acidului azotic constituie un mod de rezolvare eficientă a problemei poluării în marile combinate de îngrăşăminte azotoase.

Pentru realizarea proceselor catalitice de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale cu diferiţi agenţi reducători, s-au testat şi, parţial, aplicat la scară industrială patru tipuri de catalizatori:

1. Catalizatori formaţi din metale din grupa platinei (Pt, Pd) depuse pe material ceramic [46], care se produc şi se comercializează sub diferite forme: catalizatori HC (Honeycomb), format din Pt sau Pd fin divizate, depuse pe suport ceramic sub formă de fagure de miere; catalizator sub formă de granule (pelleted), format din Pt sau Pd depuse pe granule ceramice sferice sau cilindrice. Catalizatorii din această grupă rezistă la $t_{max.} = 1500°C$.

2. Catalizatori formaţi din metale din grupa platinei (Pt, Pd) depuse pe granule de Al_2O_3 [23, 36]. Din această grupă fac parte şi catalizatorii utilizaţi în U.R.S.S. sub denumirea de APK [35]. Temperatura maximă de lucru a acestor catalizatori este 816°C.

3. Catalizatori formaţi din metale preţioase (Pt, Pd) depuse pe benzi ondulate de Ni—Cr (80% Ni, 20% Cr) [23]. Temperatura maximă la care rezistă aceşti catalizatori este de 870°C.

4. Catalizatori neplatinici, de diferite tipuri: Ni—Cu pe suport [23, 36], cu temperatura maximă de lucru 500—600°C; catalizatori Cu—Cr—Ba fără suport (42% CuO, 40% Cr_2O_3, 12% BaO) [36]; catalizatori Cu—Cr comerciali, cu suport (22% CuO) [36]; catalizatori pe bază de CuO—Al_2O_3 activ [36]; catalizatori pe bază de Al_2O_3 activ şi caolin în raport de 9:1 [29].

Partea experimentală

Această lucrare are drept scop cercetarea experimentală a procesului de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon, utilizînd diferiţi catalizatori neplatinici. În literatura de specialitate [23, 29, 36] există indicaţii privind reducerea oxidului de azot cu ajutorul catalizatorilor neplatinici pe bază de Ni—Cu, Cu—Cr—Ba sau Cu—Al_2O_3.

Pentru experimentare s-au ales patru tipuri de catalizatori comerciali, utilizaţi pentru realizarea unor procese catalitice din industria amoniacului:

1. Catalizatori pe bază de FeO—Cr_2O_3, de proveniență germană, sub formă de pastile cilindrice cu $h = 6$ mm şi $\varnothing = 6$ mm.

2. Catalizatori pe bază de Ni (tip A), cu 32% NiO, sub formă de cilindri goi în interior cu $\varnothing_e = 15$ mm, $h = 15$ mm şi $\varnothing_i = 5$ mm.

3. Catalizatori pe bază de Ni (tip B), cu 20% NiO, sub formă de cilindri cu dimensiunile: $\varnothing_e = 15$ mm, $\varnothing_i = 5$ mm, $h = 15$ mm.

Catalizatorii tip A şi B sînt catalizatori comerciali, produse ale firmei Chemical Catalyst Ltd.—Belgia. Pentru utilizare în reactorul experimental, aceşti catalizatori au fost sfărîmaţi şi sortaţi, utilizîndu-se granulele cu $\varnothing_{ech.} = 3$ mm.

4. Catalizatori pe bază de Ni (tip C) cu 30% NiO, catalizator comercial de proveniență românească. Catalizatorul se prezintă sub formă de cilindri cu dimensiunile $h = 19$ mm, $\varnothing_e = 19$ mm, $\varnothing_i = 8$ mm. Pentru experimentare şi acest catalizator a fost sfărîmat, utilizîndu-se granulele cu $\varnothing_{ech.} = 3$ mm.

Schema instalaţiei de experimentare este prezentată în figura 1. Ea se compune dintr-un reactor catalitic confecţionat dintr-o ţeavă de V_2A cu $H = 400$ mm şi $\varnothing = 36$ mm, prevăzut cu posibilitatea încălzirii prin intermediul unei rezistenţe electrice şi izolat cu un strat de azbest şi vată minerală. La partea inferioară a reactorului se montează un strat de inele ceramice care au rolul de a realiza amestecarea uniformă a reactanţilor şi de a asigura preîncălzirea amestecului de gaze pînă la temperatura de aprindere a catalizatorului. Deasupra stratului de inele ceramice se montează catalizatorul testat, utilizîndu-se de fiecare dată un volum de catalizator $V_c = 30$ cm³. Temperatura în stratul de catalizator se reglează cu ajutorul unui termoregulator şi se măsoară cu ajutorul unui termoindicator. Reactorul este prevăzut cu ştuţuri pentru luarea probelor la intrare şi ieşire,

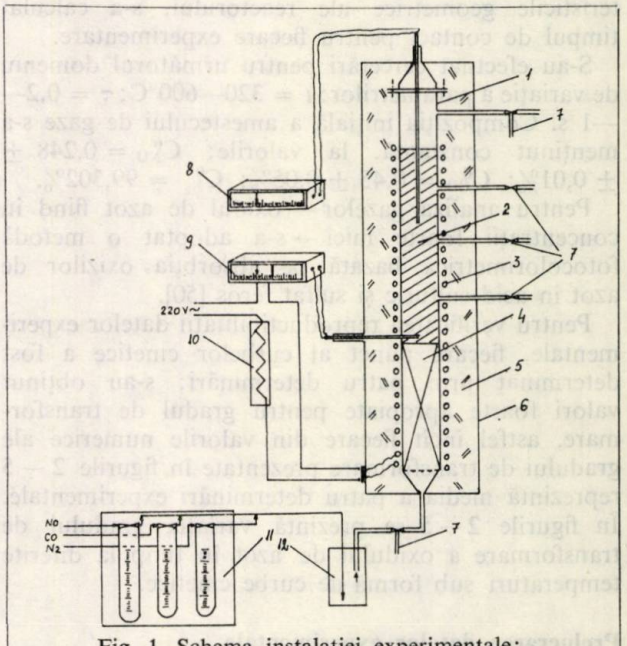


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale:
1 — ţeavă metalică; *2* — catalizator; *3* — rezistenţă electrică; *4* — inele ceramice; *5* — izolaţie; *6* — cămaşă exterioară din tablă zincată; *7* — ştuţuri probe; *8* — termoindicator; *9* — termoregulator; *10* — reostat; *11* — debitmetre; *12* — vas-tampon.

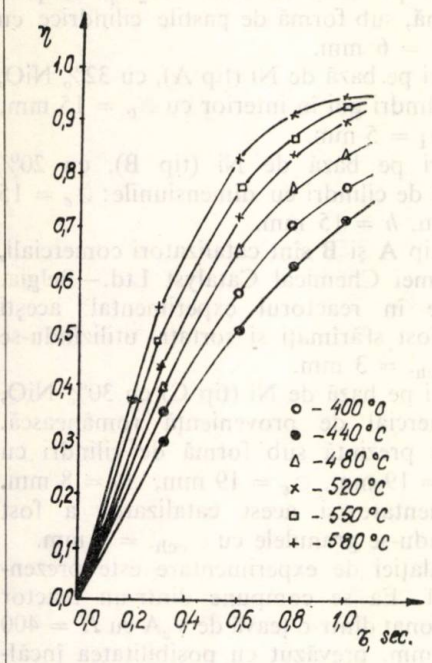


Fig. 2. Catalizator tip 1.

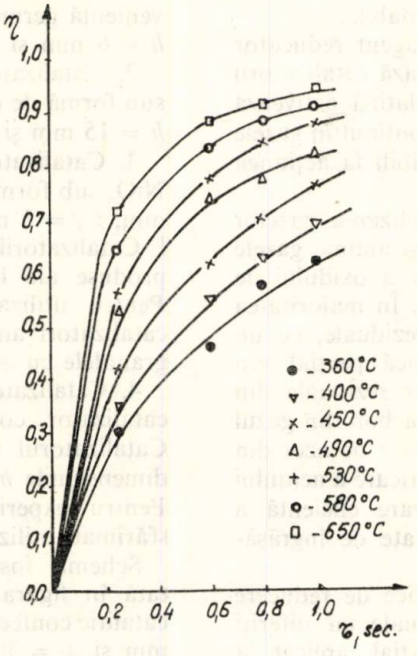


Fig. 3. Catalizator tip A.

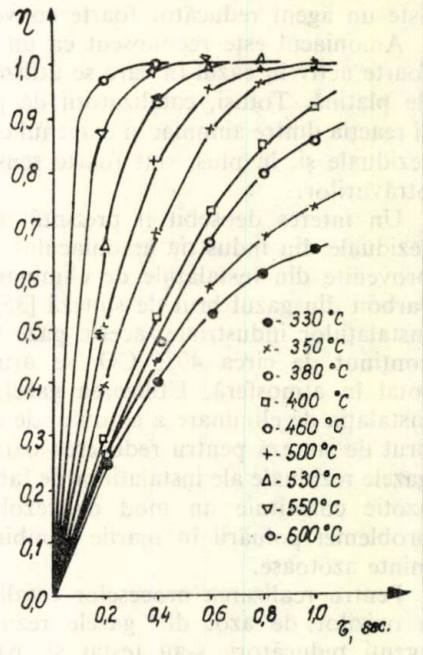


Fig. 4. Catalizator tip B.

precum şi pe diferite înălţimi ale stratului de catalizator. Instalaţia de experimentare mai este prevăzută cu dispozitive pentru măsurarea debitelor de reactanţi, amestecătoare şi un vas-tampon.

Testarea celor patru tipuri de catalizatori menţionaţi a constat în determinarea — pentru fiecare tip de catalizator — a gradului de transformare realizat la diferite temperaturi şi diferite debite ale amestecului iniţial de gaze, la aceeaşi compoziţie iniţială a gazelor; cunoscînd caracteristicile catalizatorului, cantitatea de catalizator, parametrii de lucru şi caracteristicile geometrice ale reactorului, s-a calculat timpul de contact pentru fiecare experimentare.

S-au efectuat cercetări pentru următorul domeniu de variaţie a parametrilor: t = 320—600°C; τ = 0,2—1 s. Compoziţia iniţială a amestecului de gaze s-a menţinut constantă, la valorile: C^0_{NO} = 0,248 ± ± 0,01%; C^0_{CO} = 0,45 ± 0,05%; $C^0_{N_2}$ = 99,302%.

Pentru analiza gazelor — oxidul de azot fiind în concentraţii foarte mici — s-a adoptat o metodă fotocolorimetrică bazată pe absorbţia oxizilor de azot în acid sulfuric şi sulfat feros [50].

Pentru verificarea reproductibilităţii datelor experimentale, fiecare punct al curbelor cinetice a fost determinat prin patru determinări; s-au obţinut valori foarte apropiate pentru gradul de transformare, astfel încît fiecare din valorile numerice ale gradului de transformare prezentate în figurile 2 — 5 reprezintă media a patru determinări experimentale. În figurile 2 — 5 se prezintă variaţia gradului de transformare a oxidului de azot în timp la diferite temperaturi sub formă de curbe cinetice.

Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale obţinute s-au prelucrat — în primul rînd — în scopul stabilirii celui mai adecvat catalizator pentru procesul de reducere a oxidului

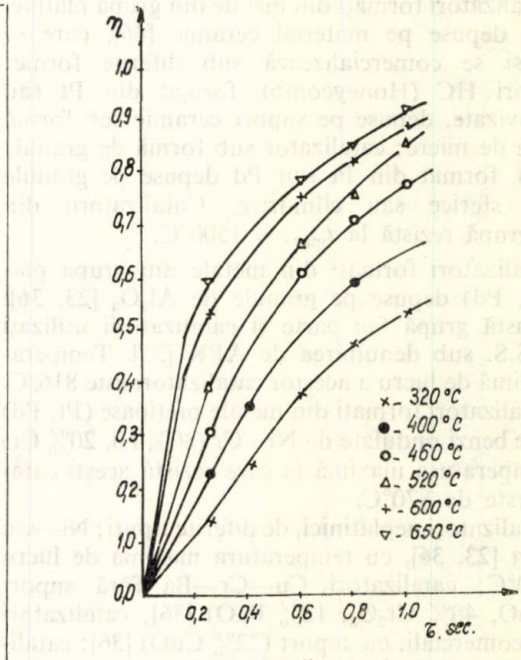


Fig. 5. Catalizator tip C

de azot cu oxid de carbon. Cel mai adecvat catalizator este acela pe care se realizează cel mai ridicat grad de transformare la aceeaşi temperatură şi la un timp de contact cît mai mic. Prin prelucrarea datelor din figurile 2 — 5 s-au trasat diagramele din figurile 6 — 8 în care se evidenţiază variaţia gradului de transformare în timp, la diferite temperaturi pentru fiecare din cele patru tipuri de catalizatori.

Din figura 6 se observă că la t = 400°C şi timpi de contact mici (τ < 0,34 s) cel mai mare grad de transformare se realizează pe catalizatorul de tip A (η_{max}

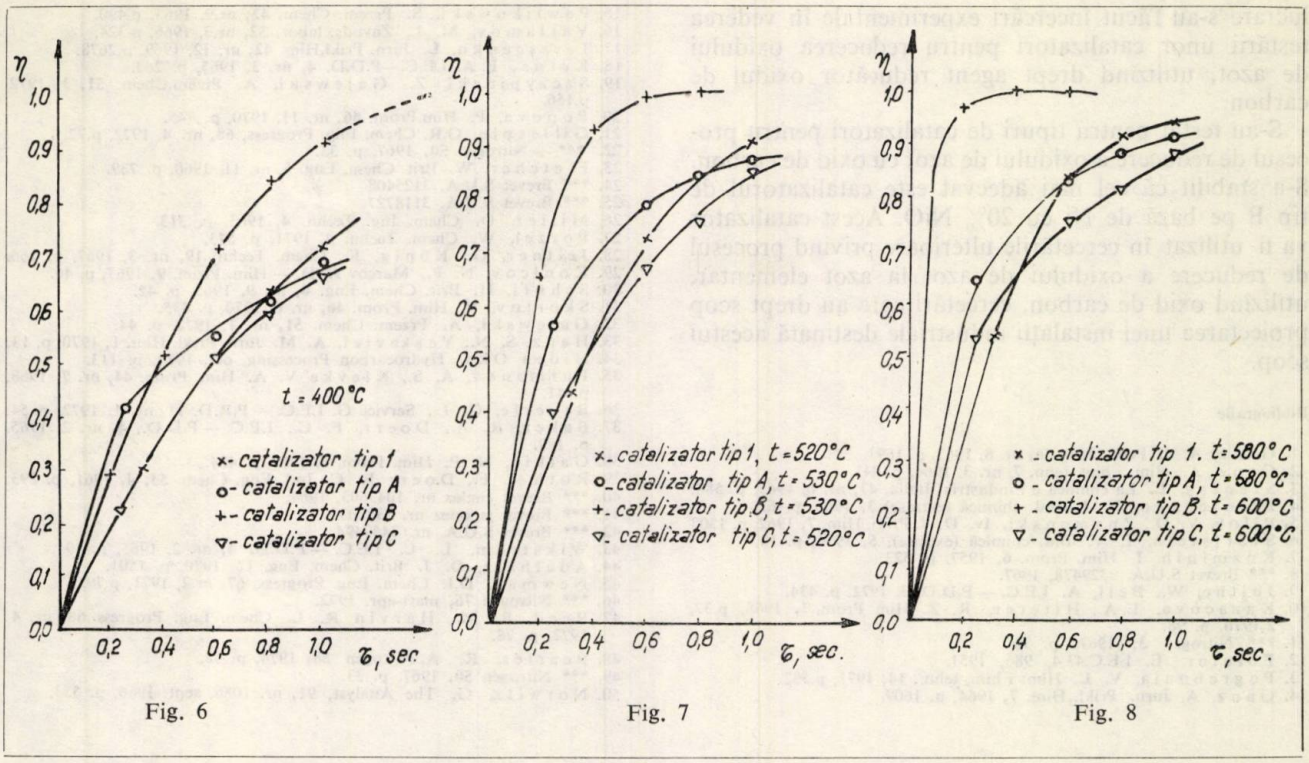


Fig. 6 Fig. 7 Fig. 8

la $\tau = 0{,}34$ s este 0,46); la $\tau > 0{,}34$ s pe catalizatorul de tip B se realizează grade de transformare mult mai mari decît pe celelalte tipuri de catalizatori, aşa cum reiese din datele prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

GRADE DE TRANSFORMARE ALE OXIDULUI DE AZOT REALIZATE LA $t = 400$°C

Timp de contact, s	Tip de catalizator			
	1	A	B	C
0,4	0,365	0,485	0,515	0,365
0,6	0,51	0,545	0,715	0,51
0,8	0,63	0,62	0,84	0,595
1,0	0,72	0,69	0,91	0,655

Creşterea temperaturii determină creşterea valorii gradelor de transformare ale oxidului de azot; din figurile 7 şi 8 se observă că la $t > 520$°C, valorile cele mai mari pentru gradele de transformare, pentru orice timp de contact, se obţin pe catalizatorul de tip B. Astfel, la $t = 600$°C, chiar pentru valori mici ale timpului de contact ($\tau = 0{,}4$ s) se obţine, pe catalizatorul de tip B, un grad de transformare egal cu unitatea. Acest lucru este ilustrat de datele prezentate în tabelul 2.

Din datele experimentale obţinute se poate trage concluzia că cel mai adecvat catalizator din seria celor testaţi este catalizatorul de tip B pe bază de Ni cu 20% NiO; pe acest catalizator se realizează grade de transformare ridicate la timpi de contact relativ mici şi la temperaturi de 500 — 600°C. Astfel, un grad de transformare egal cu unitatea se obţine la $\tau = 0{,}4$ s, pentru $t = 600$°C, la $\tau = 0{,}8$ s, pentru $t = 530$°C şi la $\tau = 1{,}4$ s, pentru $t = 400$°C.

Tabelul 2

GRADE DE TRANSFORMARE ALE OXIDULUI DE AZOT REALIZATE LA $t = 520$ — 600°C

Timp de contact, s.	Tip de catalizator	Temperatură, °C	Grad de transformare
0,4	1	520	0,55
		580	0,68
	A	530	0,69
		580	0,76
	B	530	0,935
		600	1,00
	C	520	0,55
		600	0,65
0,8	1	520	0,84
		580	0,915
	A	530	0,84
		580	0,88
	B	530	1,00
		600	1,00
	C	520	0,765
		600	0,82
1,0	1	520	0,90
		580	0,94
	A	530	0,87
		580	0,915
	B	530	1,00
		600	1,00
	C	520	0,84
		600	0,885

Concluzii

Gazele reziduale provenite din instalaţiile de fabricare a acidului azotic constituind un puternic agent poluant, cercetările efectuate pentru distrugerea oxizilor de azot din aceste gaze constituie în prezent o problemă de o deosebită importanţă. În această

lucrare s-au făcut încercări experimentale în vederea testării unor catalizatori pentru reducerea oxidului de azot, utilizînd drept agent reducător oxidul de carbon.

S-au testat pentru tipuri de catalizatori pentru procesul de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon. S-a stabilit că cel mai adecvat este catalizatorul de tip B pe bază de Ni cu 20% NiO. Acest catalizator va fi utilizat în cercetările ulterioare privind procesul de reducere a oxidului de azot la azot elementar, utilizînd oxid de carbon, cercetări care au drept scop proiectarea unei instalații industriale destinată acestui scop.

Bibliografie

1. Ganz, A. J. Prikl. Him 36, nr. 8, 1963, p. 1693.
2. Ganz, A. Him .i him. tehn. 7, nr. 3, 1964, p. 441.
3. Szepesy, L. La chimica e l'industria, Italia, 47, nr. 6, 1965, p. 588.
4. Atroşcenko, V. I. Ind. chimică (extrase) 3, 1966, p. 62.
5. Bîlov, V. D., Znamenski, Iv. D. J. Prikl. Him. 7, 1962, p. 1503
6. Svarţştein, I. V. Ind. chimică (extrase), 5, 1956, p. 18.
7. Kuzminîh, I. Him. Prom. 6, 1957, p. 523.
8. *** Brevet S.U.A. 3329478, 1967.
9. Joithe, W., Bell, A. I.E.C. — P.D.D. 3, 1972, p. 434.
10. Kazacova, E. A., Hiterer, R. Z. Him Prom. 7, 1968, p.37, 2,1970, p. 98.
11. *** Nitrogen 3, 1967, p. 36
12. Forster, E. I.E.C.43,4, 986, 1951.
13. Pogrebnaia, V. L. Him. i him, tehn., 14, 1971, p.532.
14. Ganz, A. Jurn. Prikl. Him. 7, 1964, p. 1609.
15. Pawlikowski, S. Przem. Chem. 42, nr.9, 1963, p.490.
16. Varlamov, M. L. Zavods. labor. 32, nr.3, 1966, p.324.
17. Tereşcenko, L. Jurn. Prikl.Him. 42, nr. 12, 1969, p.2678.
18. Kerns, B. A. I.E.C.—P.D.D. 4, nr. 3, 1965, p. 263.
19. Szczypinski, Z., Gajewski, A. Przem.Chem. 51, 3, 1972, p.156.
20. Popova, P. Him.Prom. 46, nr. 11, 1970, p. 845.
21. Gillespie, G.R. Chem. Eng. Progress, 68, nr. 4, 1972, p.72.
22. *** — Nitrogen 50, 1967, p. 33.
23. Fletcher, W. Brit. Chem. Eng. 5, nr. 11, 1960, p. 789.
24. *** Brevet S.U.A. 3125408
25. *** Brevet S.U.A. 3118727
26. Miller, O. Chem. Ing. Techn. 4, 1963, p. 313.
27. Porzel, W. Chem. Techn. 9, 1971, p. 573.
28. Jeitner, O., König, K. Chem. Techn. 19, nr. 3, 1967, p. 166.
29. Konicov, N. P., Marcov A. D. — Him. Prom. 9, 1967, p. 46.
30. Schuff, H. Brit. Chem. Eng. 4, nr. 9, 1965, p. 42.
31. Skorţov, V. Him. Prom. 46, nr. 6, 1970, p. 435.
32. Gajewski, A. Przem. Chem. 51, nr. 1, 1972, p. 44.
33. Hanz, S. N., Vaşkevici, A. M. Jurn. Prikl. Him. 1, 1970, p. 13.
34. Hidea Oka. Hydrocarbon Processing, oct. 1974, p. 113.
35. Furmanov, A. S., Klevke V. A. Him. Prom. 44, nr. 7, 1968, p. 41.
36. Bauerle, G. L., Service G. I.E.C. — P.R.D. 11, nr. 1, 1972, p. 54.
37. Baker, R. A., Doerr, F. C., I.E.C. — P.D.D., 4, nr. 2, 1965. p. 189.
38. Galkin, N. P. Him. Prom. 6, 1963, p. 424.
39. Roth, J. F., Doerr R. C. Ind. Eng. Chem. 53, 4, 1961, p. 293.
40. *** Brevet englez nr. 1043603, 1964.
41. *** Brevet japonez nr. 3382033
42. *** Brevet S.U.A. nr. 3459494
43. Wikstrom, L. L. I.E.C. — P.D.D. 4, nr. 2, 1965, p. 191.
44. Adalhart, O. J. Brit. Chem. Eng. 12, 1970, p. 1501.
45. Newman, D.I. Chem. Eng. Progress, 67, nr.2, 1971, p.79.
46. *** Nitrogen 76, mart-apr. 1972.
47. Reed, R. M., Harvin R. L. Chem. Eng. Progress 68, nr. 4 1972, p. 78.
48. Bearles, R. A. Nitrogen 88, 1974, p. 38.
49. *** Nitrogen 50, 1967, p. 33.
50. Norwitz, G. The Analyst, 91, nr. 1086, sept. 1966, p. 553.

* * *

recenzie

***Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Band 32. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Teil 1: Verbindungen mit Schwefel der Oxidationszahl VI. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediţia 8. Volumul 32. Combinaţiile sulf-azot. Partea I: Compuşi cu sulful în treapta de oxidare VI.**

Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977, 268 pag.

Compuşii sulfului cu azotul au fost trataţi în volumul „Schwefel. B.3" al tratatului Gmelin (ediţia 8-a) apărut în 1964. Acest volum acoperea integral literatura publicată pînă în 1949 şi parţial pînă în 1963. În plus, în 1957 a apărut cartea „Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen" (Rezultate şi probleme ale chimiei compuşilor cu sulf şi azot), de M. Becke-Goehring, care trata detaliat perioada clasică a domeniului. Dezvoltarea extrem de rapidă a chimiei compuşilor cu schelet format din sulf şi azot, sinteza unui număr foarte mare de compuşi, de o diversitate structurală nebănuită cu douăzeci de ani în urmă, au făcut necesară publicarea volumului de faţă, care tratează exhaustiv literatura publicată între 1950 şi 1975. Se menţionează în prefaţă că toate articolele publicate în reviste ştiinţifice şi citate în Chemical Abstracts pînă la finele anului 1975 au fost luate în considerare. Textul lucrării este integral în limba germană, dar prefaţa şi tabla de materii sînt publicate şi în limba engleză. De asemenea, pe marginea paginilor sînt trecute şi titlurile sau subtitlurile traduse în limba engleză.

Prezentul volum tratează numai compuşii cu azot ai sulfului hexavalent şi se promite un nou volum cu derivaţii sulfului tetravalent şi bivalent. Lucrarea conţine 10 capitole. În primul capitol sînt trataţi compuşii ciclici cu schelet sulf-azot (în marea lor majoritate heterocicluri anorganice, conţinînd uneori ca heteroatom şi alte elemente, de exemplu fosfor, siliciu sau chiar carbon). Capitolele 2—7 tratează compuşii liniari (neciclici) cu schelet molecular format din sulf şi azot, clasificarea făcîndu-se după raportul stoichiometric dintre cele două elemente: S: N > 1, 1: 1, 2: 3, 1: 2, 1: 3 şi 1: 4. Capitolele următoare tratează compuşii sulf-azot, derivaţi de la hidrazină, acidul hidrazoic (HN_3) şi hidroxilamină. Lucrarea se încheie cu un index de formule şi un index de cicluri, care uşurează găsirea unor compuşi individuali. Întrucît pentru compuşii anorganici cu sulf-azot nu există reguli internaţionale de nomenclatură recomandate de Comisia IUPAC, autorii au fost nevoiţi să folosească în titluri formulele empirice şi raţionale în locul denumirii compuşilor. În unele cazuri, pentru compuşii ciclici a fost adoptată nomenclatura propusă de Ionel Haiduc în monografia „The Chemistry of Inorganic Ring Systems" Wiley, New York, 1970.

Volumul ilustrează marea varietate de structuri moleculare ce se pot realiza prin legarea directă între sulf (VI) şi azot. Dintre compuşii ciclici sînt deosebit de interesanţi cei cu heterocicluri hexa- şi octa-atomice, bazate pe alternarea S—N în ciclu, de exemplu $[F(O)SN]_3$, $(O_2SNH)_4$ sau cei în care sulful a fost parţial înlocuit prin heteroatomi de fosfor sau siliciu. Dintre compuşii liniari citäm acidul nitridotrisulfuric $N(SO_3H)_3$, imidodisulfuric $HN(SO_3H)_2$, amidosulfuric $H_2N—SO_3H$ şi numeroşii lor derivaţi; aminopentafluorura de sulf $H_2N—SF_5$; trifluorura de tiazil NSF_3; sulfamida $O_2S(NH_2)_2$ şi derivaţii săi; compusul $S(=N—SiR_3)_3$ (analog al trioxidului de sulf rezultat prin înlocuirea oxigenului cu azot); compuşii $S(=N—SiR_3)_2(—NR_2)_2$ (analogi similari ai acidului sulfuric).

Volumul de faţă este o sursă de informaţii asupra compuşilor cu azot ai sulfului hexavalent, deosebit de utilă pentru cercetătorii interesaţi de combinaţiile ciclice şi liniare anorganice ale celor două elemente. Lucrarea completează grupul de volume ale tratatului Gmelin dedicate compuşilor sulfului şi aduce la zi datele asupra unuia dintre cele mai dinamice capitole din chimia acestui element.

I. HAIDUC

* * *

GAVRIL NIAC

Puterea calorifică efectivă, o mărime utilă pentru caracterizarea calorică unitară a combustibililor gazoşi, lichizi şi solizi

D.C. 662.614.2

The "ultimate heating value", q_i^I, defined as the heating value per unit of volume or per mol of product gas, is discussed in terms of its use to characterize fuels and of their behaviour in furnaces. The heating value related to the product gases rather than to the unit of mass or volume of the fuel itself enables a comparison of the different sorts of fuel in a single way as all industrial fuels give gaseous combustion products. The ultimate heating values of several gaseous, liquid and solid fuels are calculated and discussed for combustion in air and oxygen, as well as the ultimate heating values of mixed gaseous fuels and the influence of dilution on inert gases.

Combustibilii se caracterizează în mod obişnuit prin puterea lor calorifică, adică prin căldura de ardere la presiune şi temperatură-standard, care se raportează la unitatea de masă (kg) pentru combustibilii în fază condensată şi la unitatea de volum (m^3NTP), pentru cei gazoşi. Puterea calorifică superioară, Q_s, ia în considerare apa rezultată din reacţie în stare lichidă, în timp ce puterea calorifică inferioară Q_i ţine seamă de căldura pierdută prin evaporarea apei aflată în final în stare gazoasă. În mod obişnuit, în practică nu se poate recupera căldura de vaporizare a apei, de aceea are o importanţă mai mare puterea calorifică inferioară Q_i. Această mărime caracterizează combustibilul din punctul de vedere al depozitării şi al transportului. Cu cît va fi mai mare puterea calorifică a unui combustibil, cu atît vor fi mai mici haldele, cisternele sau gazometrele necesare pentru a depozita o cantitate de energie dată şi cu atît va fi nevoie de mai puţine vagoane pentru transportul solidelor şi lichidelor combustibile, respectiv de diametre mai mici, pentru conductele de combustibil lichid şi gazos.

Din punctul de vedere al depozitării şi transportului, dintre combustibilii gazoşi care nu riscă să se lichefieze pe conducte nici la cele mai mari geruri, concentraţia cea mai mare de energie o realizează etanul, urmat de acetilenă şi metan, după cum se vede din tabelul 1. Un metru cub de oxid de carbon sau de amoniac transportă de aproape trei ori, iar un metru cub de hidrogen de 3,3 ori mai puţină energie decît metanul, iar acesta din urmă de 1,76 ori mai puţină decît etanul. Dacă se ţine seamă de faptul că acetilena este endotermă şi deci explozibilă, fără a-i pune la socoteală preţul, va trebui eliminată din concurs, astfel că printre combustibilii gazoşi cel mai avantajos pentru transportul energiei rămîne etanul. Datorită stabilităţii sale mai mari, însă, metanul este produs mai uşor atît în natură, cît şi de om. Astfel se explică de ce tocmai metanul este cel care a cucerit piaţa mondială a combustibililor gazoşi şi care are mari şanse să se menţină în această situaţie şi după epuizarea rezervelor sale naturale.

Printre combustibilii lichizi, după cum se arată în tabelul 2, din nou hidrocarburile sînt acelea care

Tabelul 1

PUTEREA CALORICĂ ULTIMĂ A UNOR GAZE COMBUSTIBILE

Nr.	Gazul	Formula	Puterea calorifică inferioară Q_i, kJ/m³ (NTP) după [3]	Volum de gaze arse, $V_{ars,\,i}$ m³/m³	Puterea calorifică ultimă q_i^I, kJ/m³ gaze arse
1	Oxid de carbon	CO	12 616	2,89	4 360
2	Hidrogen	H_2	10 788	2,89	3 733
3	Metan	CH_4	35 790	10,55	3 395
4	Etan	C_2H_6	63 034	18,20	3 465
5	Acetilenă	C_2H_2	61 571	12,41	4 962
6	Cian	C_2N_2	48 490	10,54	4 606
7	Amoniac	NH_3	14 120	4,83	2 930
8	Hidrogen sulfurat	SH_2	22 051	7,66	2 880
9	Propan	C_3H_8	91 124	25,85	3 534
10	Butan	C_4H_{10}	118 712	33,50	3 545

Tabelul 2

PUTEREA CALORIFICĂ ULTIMĂ A UNOR COMBUSTIBILI LICHIZI ŞI SOLIZI

Nr.	Combustibilul	Formula brută	Puterea calorifică Q_i, kJ/kg masă combustibilă (literatură)	Volumul de gaze arse, V_{ars}, m³/kg	Puterea calorifică ultimă, q_i^1, kJ/m³ gaze arse
1	Benzină ($\rho = 0{,}7$)	CH_2	44 140 [5]	12,25	3 590
2	Motorină	$CH_{1,82}$	42 260 [5]	12,00	3 524
3	Metanol	CH_4O	21 005 [3]	6,06	3 465
4	Hidrazină	NH_2	15 466 [3]	4,75	3 265
5	Benzen	CH	40 170 [3]	10,71	3 749
6	Grafit	C	32 770 [3]	8,91	3 678
7	Antracit	$CH_{0,255}O_{0,016}$	33 498 [6]	9,16	3 658
8	Huilă uscată (Hanna)	$CH_{0,98}O_{0,17}$	30 188 [8]	8,41	3 590
9	Huilă (Hanna) $W_t^i = 9{,}5$; $A^i = 25$	$CH_{0,98}O_{0,17}$	30 188 [8]	8,59	3 469
10	Lignit (R.S.R.) (anhidru)	$CHO_{0,33}$	25 550 [9]	6,82	3 737
11	Lignit (R.S.R.) $W_t^i = 40$; $A^i = 20$	$CHO_{0,33}$	25 550 [9]	8,10	2 846
12	Lignit U.R.S.S. (anhidru)	$CH_{0,94}O_{0,26}$	25 540 [6]	7,35	3 474
13	Lignit (U.R.S.S.) $W_t^i = 50$; $A^i = 4$	$CH_{0,94}O_{0,26}$	25 540 [6]	8,70	2 621
14	Lemn uscat	$CH_{1,63}O_{0,55}$	16 510 [6]	4,55	3 628
15	Lemn $W_t^i = 35$	$CH_{1,63}O_{0,55}$	16 510 [6]	5,58	2 717

realizează cea mai mare densitate de energie. Astfel, motorina şi benzina produc prin ardere de două ori mai multă căldură (pe kg) decît alcoolul metilic şi aproape de 3 ori mai multă decît hidrazina. Acest lucru asigură hidrocarburilor un loc de prim rang printre combustibili. Înlocuirea benzinei cu alcool metilic la automobile ar însemna dublarea rezervorului pentru acelaşi număr de kilometri parcurşi şi dublarea staţiilor de alimentare pentru acelaşi trafic. Această calitate a hidrocarburilor ar putea să facă rentabilă sinteza lor din cărbune sau chiar din bioxid de carbon, pe seama unor energii primare, ca cea nucleară sau solară, atunci cînd rezervele lor naturale vor fi epuizate.

Puterea calorifică a combustibililor solizi, după cum se vede în tabelul 2, este mai mică decît a hidrocarburilor lichide, atingînd, la unele huile şi la antracit, circa 80% din valoarea benzinelor. În general, însă combustibilii solizi nu sînt avantajoşi pentru transport la distanţă. Cu cît un cărbune are o putere calorifică mai mică, cu atît este mai recomandabil să se utilizeze aproape de locul de extracţie.

Dacă din punctul de vedere al depozitării şi transportului unui combustibil i se cere o putere calorifică mare, sub aspectul arderii în focarul unor maşini termice este important de ştiut care vor fi cantitatea de aer necesară arderii, volumul gazelor arse şi temperatura flăcării. Aceste mărimi, al căror calcul este dat în diferite lucrări de specialitate [3, 7, 10], sînt utile şi sînt larg folosite de termo-tehnicieni. Ele nu sînt însă, mărimi calorice. În cele ce urmează se va discuta o mărime calorică aptă pentru caracterizarea unitară a combustibililor, sugerată de Wallace [1] şi Chaiken [2].

1. Definiţia şi avantajele puterii calorifice ultime

Pentru caracterizarea calorică a comportării la ardere a combustibililor pare interesantă şi utilă introducerea unei măsuri a densităţii de căldură în gazele rezultate prin ardere. O astfel de mărime, care ar fi puterea calorifică raportată la un metru cub de gaze arse, ar putea fi numită „putere calorifică (inferioară) ultimă sau efectivă" şi în cele ce urmează se va nota cu q_i^1, pentru a se preciza că se referă la aerul stoechiometric, adică la indicele de exces $\varepsilon = 1$.

Puterea calorifică ultimă se defineşte, deci, prin:

$$q_i^1 = \frac{Q_i}{V_g} \text{ kJ/m}^3\text{(NTP) sau kcal/m}^3\text{ (NTP)} \qquad (1)$$

unde Q_i este puterea calorifică inferioară; iar V_g este volumul gazelor arse rezultate din cantitatea de combustibil la care se referă Q_i.

Indiferent de natura combustibilului, q_i^1 se va exprima în kJ/m³ de gaze arse, permiţînd astfel o comparare a proprietăţilor calorice ale diferiţilor combustibili.

Această mărime are următoarele avantaje:

— permite compararea tuturor combustibililor, indiferent de starea lor de agregare, pe aceeaşi bază;

— dă o imagine despre densitatea de căldură eliberată în focar şi permite o primă evaluare a temperaturii flăcării;

— poate caracteriza şi amestecurile de gaze, care conţin alături de gaze combustibile şi inerte, oxigen (de exemplu, gaze de generator), pentru care puterea calorifică nu oferă o bună bază de comparaţie.

2. Puterea calorifică ultimă a unor gaze şi lichide pure

Calculul puterii calorifice ultime se reduce la cunoaşterea puterii calorifice a gazului şi la calculul volumului de gaze rezultate prin ardere, calcul care este indicat în literatură [10]. Astfel, de exemplu, pentru oxidul de carbon se poate scrie ecuaţia:

$$CO + 1/2\ O_2 + 1{,}886\ N_2 = CO_2 + 1{,}886\ N_2 \qquad (2)$$

volume: $1 + 0{,}5 + 1{,}889 \qquad 1 + 1{,}889$

$V_{aer} = 2{,}389 \qquad V_{gaze\ arse} = 2{,}889$

Știind că puterea calorifică a oxidului de carbon este 12 611 kJ/m³ se află pentru q_i valoarea de 4 360 kJ/m³ gaze arse. Valorile astfel calculate pentru cîteva gaze sînt trecute tot în tabelul 1. De data aceasta, se vede că cea mai mare căldură degajată pe unitatea de volum de gaze arse îi revine acetilenei, care este urmată de aproape de cian, dar și oxidul de carbon are o valoare excelentă. Dintre gazele combustibile de importanță tehnică este pe departe cel mai avantajos. Hidrogenul, de asemenea un combustibil foarte bun dacă nu trebuie transportat prea departe, are totuși o putere calorifică ultimă cu vreo 15% mai mică decît oxidul de carbon, iar hidrocarburile lichide și gazoase, apropiate între ele, degajă o căldură cu circa 20% mai mică decît oxidul de carbon. Metanolul, ceva mai slab decît benzinele, este comparabil cu etanul. Hidrazina, amoniacul și, mai ales, hidrogenul sulfurat nu se dovedesc a fi combustibili foarte buni, pentru mașini termice sau pentru încălzit. În schimb benzenul este comparabil cu hidrogenul în privința densității de energie degajate prin ardere.

3. Puterea calorifică ultimă a unor combustibili solizi

Toți combustibilii solizi uscați au o densitate de căldură mai mică decît a oxidului de carbon, comparabilă cu a hidrogenului. Nu sînt diferențe foarte mari între extremele grafit și lemnul uscat. Combustibilii umezi, însă, au puteri calorifice ultime sensibil coborîte, mai ales din cauza creșterii volumului de gaze arse datorită vaporilor de apă. Tabelul 2 cuprinde datele referitoare la cîțiva combustibili solizi.

La combustibilii umezi calculul se face în felul următor:

1. Se află puterea calorifică inferioară a masei combustibile (a masei cărbunoase) Q_i^{mc} sau Q_{iC}^{anh}
2. Se scade căldura de vaporizare a apei legate de 1 kg masă combustibilă. Ceea ce rezultă este puterea calorifică corectată a masei combustibile $Q_{i\,(cor)}^{mc}$ sau $Q_{iC\,(cor)}^{anh}$.
3. Se calculează $V_{g\,(cor)}$, adăugînd la gazele rezultate prin ardere, conform ecuației stoechiometrice, și volumul vaporilor de apă, care însoțesc 1 kg masă combustibilă sau cărbunoasă.
4. Se află q_i^1 după ecuația:

$$q_i^1 = \frac{Q_{i,\,C\,(cor)}^{anh}}{V_{g\,(cor)}} \qquad (3)$$

(Deosebirea dintre masa combustibilă și masa cărbunoasă este dezvoltată într-o altă lucrare [14]).

De exemplu, pentru un lignit umed din țara noastră, avînd compoziția masei cărbunoase redată prin formula brută $CHO_{0,33}$ și o putere calorifică inferioară a acestei mase de 25550, umiditatea $W_i^i = 40\%$ și cenușa $A_i = 20\%$, se află că are masa cărbunoasă:

$$C^{anh} = 100 - 40 - 20 \cdot f \qquad (4)$$

Luînd pentru factorul de transformare a cenușii în masă necărbunoasă valoarea $f = 1{,}05$ [11], se află:

$$C^{anh} = 100 - 40 - 21 = 39\% \qquad (5)$$

prin urmare, o regulă de trei simplă ne arată că unui kg de masă anhidră îi revin 40/39 = 1,030 kg apă, care consumă prin evaporare 1,030×2500 = 2575 kJ. Deci un kg de masă cărbunoasă anhidră va furniza:

$$Q_{i,\,C\,(cor)}^{anh} = 25\,550 - 2\,500 = 23\,080 \text{ kJ} \qquad (6)$$

Volumul de gaze arse se află din ecuația stoechiometrică, astfel:

$$CHO_{0,3} + 1{,}08\ O_2 + 4{,}07\ N_2 = CO_2 + 0{,}5\ H_2O + 4{,}07\ N_2 \qquad (7)$$

18,33 g 5,15 moli = 0,115 m³ aer 5,5 mol = 6,82 m³ gaze arse

1 kg 6,84 m³ aer 7,35 m³ gaze arse

Deci, $V_g = 7{,}35$ m³. La această valoare se mai adaugă volumul vaporilor de apă (reduși tot la temperatură și presiune normală):

$$V_{\text{vapori}} = \frac{1\,030}{18} \cdot \frac{22\,415}{1000} = 1{,}28 \text{ m}^3 \qquad (8)$$

De aici;

$$V_{g\,(cor)} = V_g + V_{\text{vapori}} = 6{,}82 + 1{,}28 = 8{,}10 \text{ m}^3 \qquad (9)$$

Pentru fiecare kg de masă cărbunoasă, care furnizează 23 050 kJ, se obțin 8,10 m³ (NTP) gaze de ardere. Deci, puterea calorifică ultimă va fi:

$$q_i^1 = \frac{23050}{8{,}10} = 2846 \text{ kJ/m}^3 \text{ gaze arse} \qquad (10)$$

4. Puterea calorifică ultimă a amestecurilor de gaze

În industrie se folosesc de obicei amestecuri de substanțe gazoase, și nu substanțe pure. De aceea este interesant de văzut cum se poate calcula puterea calorifică pentru acestea din urmă și cum este ea influențată prin diluarea gazului combustibil cu gaze inerte, cum ar fi azotul, bioxidul de carbon și vaporii de apă.

Dacă se notează cu x_i fracția molară (sau cea de volum) a componentului i, atunci pentru un gaz ce conține CO, H_2,CH_4 și C_2H_6 se poate scrie:

$$x_{CO} + x_{H_2} + x_{CH_4} + x_{C_2H_6} + x_{O_2} = 1 - \Sigma x_{\text{inert}} \qquad (11)$$

sau, în general:

$$x_{O_2} + \Sigma x_{i,\,\text{comb}} = 1 - \Sigma x_{\text{inert}} \qquad (12)$$

Ecuația arderii în aer se va scrie, deci, dacă cu I vom simboliza gazele inerte:

$$x_{CO}\,CO + x_{H_2}\,H_2 + x_{CH_4}\,CH_4 + x_{C_2H_6}\,C_2H_6 + x_{O_2}\,O_2 + (\Sigma x_{\text{inert}})\,I +$$
$$+ (0{,}5\ x_{CO} + 0{,}5\ x_{H_2} + 2x_{CH_4} + 3{,}5x_{C_2H_6} - x_{O_2})\,O_2 +$$
$$+ (0{,}5\ x_{CO} + 0{,}5\ x_{H_2} + 2x_{CH_4} + 3{,}5x_{C_2H_6} -$$
$$- x_{O_2})\,3{,}773\,N_2 = (x_{CO} + x_{CH_4} + 2x_{C_2H_6}CO_2 +$$
$$+ (x_{H_2} + 2x_{CH_4} + 3x_{C_2H_6})\,H_2O + (0{,}5\ x_{CO} + 0{,}5\ x_{H_2} +$$
$$+ 2x_{CH_4} + 3{,}5\ x_{C_2H_6} - x_{O_2}) \cdot 3{,}773\ N_2 +$$
$$+ (1 - x_{CO} - x_{H_2} - x_{CH_4} - x_{C_2H_6} - x_{O_2})\ I \qquad (13)$$

Tabelul 3

PUTEREA CALORIFICĂ ULTIMĂ A UNOR AMESTECURI DE GAZE

Combustibil	Q_i, kJ/m³	Compoziția, % vol								Volumul de gaze arse stoic. V_{as}/m³	Puterea calorifică ultimă, kJ/m³
		H_2	CO	CH_4	C_2H_4	SH_2	CO_2	N_2	O_2		
Gaz de generator pe bază de lignit [3]	5 824	15,0	26,70	1,90	0,25	—	6,85	48,8	0,5	198,7	2 930
Gaz Koppers-Tetzek după desulfurare (kütalia) [12]-	11 840	33,78	64,67	0,12	—	—	0,10	0,64	—	287	4 126
Idem (Mordanfontein) [12]	10 450	31,06	56,02	0,10	—	—	11,27	0,98	—	265	3 938
K-T-brut kütalia [12]	10 538	28,33	55,30	0,10	—	2,13	13,01	1,13	—	275	3 829
Lurgi brut [5]	11 813	37,5	19,6	13,1	—	—	29,2	0,3	—	333	3 549
Gazeificare cu H_2O în cuptor tubular [15]	10 760	57,0	23,0	3,9	0,5	—	15,0	0,6	—	297	3 624
Synthane, gaz sărac [13]	7 106	28,6	15,4	4,7	0,6	0,1	18,3	32,3	—	239	2 968
In situ-Hanna, gaz uscat [8]	4 357	15,96	6,33	3,91	0,67	0,07	19,22	53,94	—	191	2 278

Din care după simplificări se obține:

$$1 \text{ volum gaz} + [0{,}5\,(x_{CO} + x_{H_2}) + 2x_{CH_4} + 3{,}5\,x_{C_2H_6} - x_{O_2}]\cdot 4{,}773 \text{ vol. aer}$$

$$\rightarrow 1 + 0{,}5\,(x_{CO} + x_{H_2})\cdot 3{,}777 + (2\times 3{,}777 + 2)\,x_{CH_4} + (3{,}5\times 3{,}773 + 4)\,x_{C_2H_6} - 4{,}773\,x_{O_2} \quad (14)$$

volume gaze arse.

Sau notînd cu α_i numărul de moli de O_2 necesare arderii unui mol din gazul i, volumul total de aer necesar va fi:

$$(\Sigma\,\alpha_i\,x_{i\,comb} - x_{O_2}).\ 4{,}773 \text{ volume aer}$$

Notînd cu $V_{ars,i}$, numărul total de moli rezultați prin arderea în aer stoechiometric a unui mol din gazul i, pentru 1 volum de amestec gazos rezultă:

$$V_g = \Sigma\,(V_{ars,i} - 1)x_{i,comb} - 4{,}773\,x_{O_2} + 1 \quad (15)$$

Valorile lui $V_{ars,i}$, pentru cîteva gaze sînt date în tabelul 1. Deci pentru amestecuri, puterea calorifică ultimă se va scrie:

$$q_i^1 = \frac{\Sigma x_i Q_i}{1 + \Sigma\,(V_{ars,i} - 1)x_{i,comb} - 4{,}773x_{O_2}} \quad (16)$$

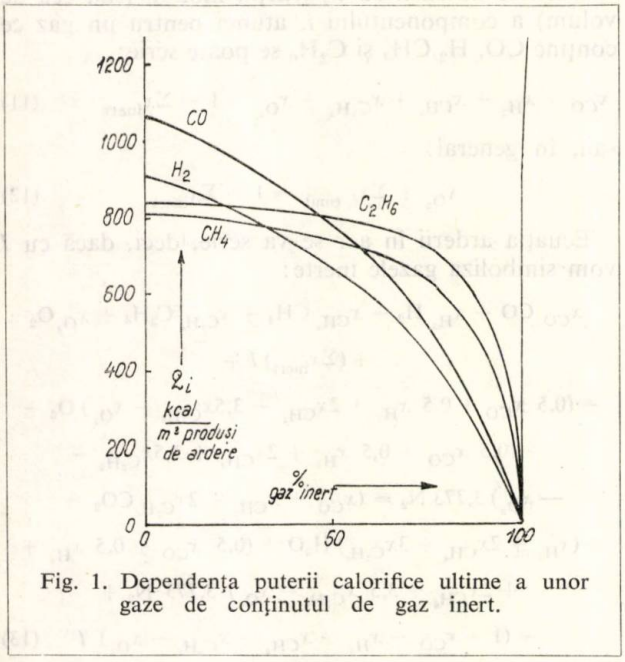


Fig. 1. Dependența puterii calorifice ultime a unor gaze de conținutul de gaz inert.

Puterea calorifică ultimă pentru cîteva amestecuri de gaze combustibile industriale este trecută în tabelul 3.

Se vede că gazele obținute din gazificarea cărbunilor prin procedeele care evită introducerea azotului din aer în cursul gazificării, cum ar fi Koppers-Totzek și Lurgi, care efectuează gazificarea cu oxigen și prin procedeul cuptorului tubular, care folosește ca agent de gazificare apa, aplicînd o încălzire din exterior, au valori foarte ridicate ale puterii calorifice ultime. În special gazele obținute prin procedeul Koppers-Tetzek, datorită lipsei metanului și concentrației mari de oxid de carbon, sînt un excelent combustibil. Costul ridicat, datorat oxigenului pur folosit la gazificare, împiedică încă aceste procedee de a fi utilizate la producerea unor gaze combustibile pentru scopuri energetice.

Gazele sărace, de tipul celui de generator clasic sau modern (Synthane) au puteri calorifice ultime mai mici. Totuși, este interesant de remarcat faptul că în timp ce puterea calorifică inferioară a gazului de generator este de 6 ori mai mică decît a metanului, puterea calorifică ultimă este doar cu 14% mai redusă. Acest fapt arată că arderea în vecinătatea locului de producere avantajează gazificarea la gaz sărac, în timp ce transportul la distanță prin conducte cere metanizarea gazului și evitarea gazelor inerte, pentru a asigura o putere calorifică ridicată.

Valoarea mică a puterii calorifice a gazului obținut prin gazificarea subterană — exemplificat prin experiențele de la Hanna — arată că aceste gaze nu sînt foarte avantajoase sub raportul utilizării în mașini termice și că arderea lor sub presiune ar putea prezenta interes.

Diluarea cu gaz inert afectează în mod diferit puterea calorifică ultimă a gazelor combustibile. În figura 1 se prezintă sub formă de curbe puterea calorifică ultimă, q_i, pentru cîteva amestecuri de gaze pure cu gaz inert, ca o funcție de conținutul în gaz inert. Se vede că gazele care necesită un volum mic de aer pentru ardere, cum sînt H_2 și CO, sînt foarte sensibile la diluare, puterea lor calorifică ultimă scăzînd repede cu creșterea conținutului de gaz inert. În schimb, gazele care necesită un mare volum de aer pentru ardere, ca metanul și, mai ales, etanul, nu-și scad atît de repede puterea calorifică ultimă cu diluția. Din nou iese în evidență calitatea superioară de gaz combustibil a hidrocarburilor, mai ales a etanului.

Tabelul 4

PUTERILE CALORIFICE ULTIME ÎN OXIGEN q_i^0 ALE CÎTORVA GAZE

Nr.	Gazul	Puterea calorifică inferioară, Q_i,		Puterea calorifică ultimă în oxigen q_i,	
		kJ/m³	kcal/m³	kJ/m³	kJ/mol
1	Oxid de carbon	12 616	3 017	12 616	296
2	Hidrogen	10 788	2 580	10 788	242
3	Metan	35 790	8 562	11 930	267
4	Etan	63 034	15 080	12 607	283
5	Acetilenă	61 571	14 730	20 524	460
6	Cian	48 490	11 600	24 244	543
7	Amoniac	14 120	3 378	9 940	223
8	Hidrogen sulfurat	22 051	5 275,8	11 023	247
9	Propan	91 124	21 800	13 017	292
10	Butan	118 712	28 400	13 188	296

5. Puterea calorifică ultimă în oxigen

În unele aplicaţii ale combustibililor necesitatea obţinerii unor temperaturi superioare impune arderea în oxigen pur. Astfel, în unele cuptoare, în arzătoarele sticlarilor, în cele oxihidrice şi oxiacetilenice, ca şi în rachete, arderile se efectuează în oxigen. Puterea calorifică ultimă în aceste condiţii poate fi calculată ca un caz particular al celei în aer. Volumul de oxigen fiind cel stoechiometric, s-au calculat puterile calorifice ultime în oxigen, q_i^0, pentru cîteva gaze, raportîndu-se atît la 1 m³ gaze arse, pentru o mai bună posibilitate de comparare cu datele din tabelele 1 şi 2, cît şi la 1 mol gaz ars, pentru a satisface cerinţele chimiştilor. Datele au fost trecute în tabelul 4. Analizînd aceste date se vede că arderea în oxigen favorizează hidrocarburile în raport cu oxidul de carbon şi hidrogenul, iar cianul trece în fruntea listei cu o densitate de energie cu 20% mai mare decît a acetilenei, în timp ce în aer acetilena era un combustibil mai bun. Această valoare ridicată a puterii calorifice ultime în oxigen a cianului explică temperatura deosebit de ridicată a flăcării oxicianice.

6. Concluzii

Din analiza comportării combustibililor la ardere rezultă utilitatea introducerii unei noţiuni noi, capabilă să caracterizeze combustibilul sub aspectul densităţii de energie realizată în gazele de ardere. Se propune în acest scop „puterea calorifică ultimă $q_i^{1''}$ reprezentînd puterea calorifică inferioară raportată la 1 m³ (NTP) gaze arse. Pentru unele scopuri se recomandă utilizarea puterii calorifice ultime în oxigen q_i^0, raportarea putîndu-se face atît la 1 m³, cît şi la 1 mol gaze arse.

Această mărime permite o caracterizare unitară a comportării la ardere a tuturor combustibililor, indiferent de natura lor. Compararea combustibililor pe această bază stabileşte o ierarhie în care apare ca cel mai bun combustibil, interesant din punct de vedere economic, oxidul de carbon, cu 4 360 J/m³ gaze arse, urmat de hidrogen şi cărbunii uscaţi, la egalitate cu hidrocarburile lichide şi apoi la mică distanţă de hidrocarburile gazoase, care se compară cu alcoolul metilic. Amoniacul, hidrogenul sulfurat, ca şi cărbunii umezi sînt sensibil inferiori hidrocarburilor.

Printre amestecurile de gaze, gazul Koppers-Totzek generat cu oxigen se află pe primul loc, cel obţinut prin gazificarea in situ fiind pe ultimul.

Utilizarea oxigenului drept carburant produce cîteva inversiuni în ierarhie, printre care trecerea pe primul loc a cianului este cea mai frapantă. În oxigen, hidrocarburile se arată iarăşi mai avantajoase decît hidrogenul, egalînd oxidul de carbon.

Din cele arătate se vede că pentru arderea imediată sînt deosebit de avantajoase gazele cu conţinut ridicat în CO şi H_2, în timp ce pentru transportul la distanţă se pretează mai bine metanul şi etanul.

Alcoolul metilic nu pare să aibă şansa de a fi utilizat pe scară largă în transporturi (în motoare termice), datorită atît puterii calorifice mici, cît şi toxicităţii. În schimb, el se arată promiţător ca un combustibil industrial, dacă poate fi obţinut din cărbune la preţuri convenabile.

Bibliografie

1. Wallace, R. T. Chem. Eng. 1, mart. 1976, p. 121.
2. Chaiken, R. F. In situ combustion of fuel for energy, Bureau of Mines Advanced Mining Systems Program Tehnical Progress Report, 84, noiemb. 1974.
3. *** Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 1997 u.
4. *** Manualul inginerului chimist . Ed. a II-a, I, p. 540, 564.
5. Winnacker, K. şi Weingartner, E. Tehnologie chimică organică, I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1958, p. 331
6. Mukhlyonov, I., Kuznetsov, D., Averbukh, A., Tumarkina, E, Furmer, I., Chemical tehnology, Mir, Moscova, 1974, p. 467
7. Shvets, I. T., Tolubinsky, V. I. Kirakovsky, N. F., Neduzhy, I. A., Sheludko, I. M., Heat engineering, Mir, Moscova, 1975, p. 352.
8. Campbell. G. G. Brandenburg, C. F., Boyd, R. M., Preliminary Evaluation of Underground Coal Gazification at Hanna Wje, Bureau of Mines, Coal Gazification Program. T.P.R. 82, oct. 1974.
9. Mineu, I. G h. Contribuţii la studiul calităţii ligniţilor din Oltenia, Teză de doctorat (rezumat), Institutul de mine, Petroşani 1973, p. 86, u.
10. Leonachescu, N. Termotehnica, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974, cap. 10, p. 141 u.
11. Niac, G., Enache, C., Krauss, H. şi Krauss, S. Mine, petrol şi gaze 28, 1977, p. 127.
12. Schellberg, W. Ampo 74, ICI Operating Symposium 1974, lucrarea nr. 21.
13. Gasior, S. J. Forney, A. J., Haynes W. P. şi Kenny, R. F. Chem. Eng. Progress, 71, 1975, p. 89.
14. Niac, G., Mine, petrol şi gaze, 28, 1977, p. 267.
15. Beckervordersandforth, Ch. P. Teză de doctorat, Institutul politehnic, AACHEN, R.F.G., 1975.

◇ ◇ ◇

OCTAVIAN RADU
CONSTANȚA GHEORGHIU

Arseniuri binare

D. C. 546.195

This is a first in-depth study of binary arsenides. The 131 M_xAs_y compounds, distributed into 59 M-As systems are systematically arranged in terms of the M element and of their allegiance to one of the 17 types of compounds depending on the various values of the x/y atomic ratios. The authors build series of structurally isotypical arsenides — compound types, and types of structures and similar properties. The synthesis and monocrystallization methods are classified and so is the information on the nature of bonds. The properties of arsenides presented in isotypical series bring out the behaviour common to several groups, the periodical variations and some points of transition. Four types of compounds are considered normal. It is suggested that the abnormal types stand for an stoequinometric deviation from the normal types and that the atoms in excess only interact with similar ones in the normal-type chain.

Arseniurile au intrat în sfera de interes teoretic și practic după ce Welker, în 1952, a semnalat proprietățile semiconductoare ale compușilor $A^{III}B^{V}$. De la arseniurile de tip $A^{III}BV$ (GaAs, InAs) descrise amănunțit (sinteză, monocristalizare, structură, proprietăți fizice dintre cele mai diverse) și utilizate în diferite domenii (electronică, automatică etc.), studiile s-au extins într-o măsură mai redusă și la celelalte arseniuri binare (sinteză, structură cristalină, proprietăți electrice și magnetice). Pînă în prezent nu s-a întreprins nici o încercare de prezentare și de sistematizare globală a arseniurilor binare. Această lucrare reprezintă un prim pas în acest sens.

Arseniurile sînt compuși solizi, cristalini, de culoare neagră-cenușie, cu luciu metalic, suficient de dure, refractare și în majoritatea lor stabile. Proprietățile electrice plasează arseniurile în domeniul semiconductor sau metalic; unele specii posedă proprietăți magnetice.

1. Sisteme binare M—As

În sistemele $M-As$, compușii M_xAs_y sînt faze intermediare stabile ca atare în limitele de compoziție ale raportului atomic x/y (M = metal, acceptînd în această categorie toate elementele cu excepția celor din grupele V—VIII A și a carbonului). Sistemele cu arsen ale beriliului, tecnețiului, prometiului, franciului, radiului, actiniului, protactiniului și actinidelor cu număr de ordine mai mare de 95 nu au fost încă studiate, iar în sistemele cu arsen ale elementelor argint, aur, mercur, taliu și plumb, nu se formează faze intermediare. Au fost studiate, mai mult sau mai puțin amănunțit, 89 de sisteme $M-As$.

Datorită volatilității și tendinței de oxidare a arsenului, sistemele $M-As$ se studiază experimental în spațiu închis și vidat și în exces de arsen, menit să egaleze presiunile de disociere a compușilor. Diagramele de echilibru sînt diagrame ternare. Pînă în prezent, astfel de diagrame nu au fost întocmite decît pentru cîteva sisteme simple, ca, de exemplu, Ga—As, In—As dotate cu un singur compus [1]. Cele mai multe sisteme $M-As$ posedă mai multe faze interme diare (două pînă la șase) congruente sau incongruente, cu forme polimorfe α și β (de joasă și de înaltă temperatură). Astfel de sisteme sînt definite relativ corect prin diagrame binare (compoziție, temperatură) dacă presiunea de arsen din sistem este constantă și suficientă pentru a egala presiunile de disociere a compușilor la temperatură dată [2, 3].

2. Metode de preparare

2.1. *Sinteza directă din elemente.* Reacția are loc într-o incintă închisă și vidată (tub de cuarț sau sticlă și, mai rar, în bombe metalice), la temperaturi relativ mari, prin difuziunea vaporilor de arsen în metalul solid sau topit. În funcție de temperatura de lucru T, comparată cu punctul de topire al metalului $T_t(M)$ și al arseniurii $T_t(M_xAs_y)$, multitudinea de variante privind sinteza directă se va clasifica în felul următor:

a. Difuziunea în fază solidă $T < T_t(M)$; viteza de reacție este foarte mică (săptămîni, luni). Procedeul este folosit pentru majoritatea arseniurilor, ca, de exemplu, la arseniuri ale pămînturilor rare [4, 5], ale hafniului [6], titanului și zirconiului, ale niobiului și tantalului [7], ale molibdenului și wolframului [8], ale elementelor din grupa VIIIB [9, 10] sau ale siliciului [11], germaniului și staniului.

b. Difuziunea în fază lichidă $T > T_t(M)$ cu două subvariante:

b_1) $T < T_t(M_xAs_y)$, aplicabilă cînd $T_t\ (M_xAs_y) \gg T_t(M)$. Reacția este relativ rapidă și se folosește, în special, la sinteza arseniurilor metalelor alcaline [3].

b_2) $T > T_t(M_xAs_y)$, procedeu specific pentru compușii elementelor din grupa a II-a B și a II-a A prin metodele de cristalizare din topitura stoechiometrică sau nestoechiometrică și turnare progresivă [12]. Sinteza din elemente este urmată de tratamente termice la temperaturi superioare lui T sau $T_t(M_xAs_y)$. Răcirea se execută lent sau rapid (atenuare), atunci cînd se urmărește obținerea unui compus de înaltă temperatură.

2.2. *Sinteza în fază de vapori*, între o combinație volatilă a metalului și arsen sau o combinație volatilă a acestuia din urmă (AsH_3, $AsCl_3$, etc.), ca, de exemplu, între halogenuri inferioare ale metalului și arsen [12]:

$$3MCl + 1/2\ As_4 \underset{+T}{\overset{-T}{\rightleftharpoons}} 2\ MAs + MCl_3 \quad M = Ga, In \qquad (1)$$

Reactanții închiși într-un tub evacuat sînt încălziți pînă la volatilizare, după care, prin răcire lentă, se depun microcristale de MAs.

3. Creșterea monocristalelor

3.1. *Solidificarea progresivă.* Metodele de topire zonară, Bridgman, solidificare în gradient de temperatură, zonă flotantă sau tragere din creuzet, în instalații care permit menținerea unei presiuni de arsen, se aplică cu succes la arseniurile congruente și mai puțin refractare, în special la cele de tip $A^{III}B^{V}$ [12] sau la cele de zinc și cadmiu [13].

3.2. *Depunerea monocristalelor din fază de vapori prin transport de halogen.* Procedeul constituie o variantă a sintezei arseniurilor dintr-o halogenură inferioară și arsen, descrisă anterior, și constă dintr-un proces de monocristalizare a produsului policristalin sau din sinteza directă sub forma de monocristal, în ambele cazuri în prezența vaporilor de clor, brom sau iod [12]. O incintă tubulară vidată și închisă, încălzită într-un cuptor cu două zone de temperatură $T_1 > T_2$, are în zona mai caldă produsul policristalin MAs sau compo-

nenţii M + As şi halogenul X. Depunerea monocristalului are loc în zona mai rece, după ce în zona mai caldă reactanţii au fost aduşi în fază de vapori. Transportul de masă este asigurat în principal prin difuziune şi convecţie. Mecanismul chimic, incomplet lămurit, include în orice caz trecerea prin halogenura inferioară:

$$3\ MAs + 3/2\ X_2 \rightarrow 3\ MX + 3\ As \quad (2)$$

$$3\ M + 3\ As + 3/2X_2 \rightarrow 3\ MX + 3\ As \quad (3)$$

T_1

$$3\ MX + 3\ As \rightarrow 3\ MAs + MX_3 + As \quad (4)$$

T_2

Metoda se poate aplica pentru obţinerea monocristalelor majorităţii arseniurilor [7, 8, 11, 14] şi ale tuturor compuşilor intermetalici cu un component volatil. Monocristalele obţinute sînt însă mici (1—2 cm).

4. Structura cristalină

Arseniurile formează cristale atomice. Majoritatea lor sînt caracterizate structural-cristalin şi integrate într-un tip de structură cunoscut sau într-unul nou, definit printr-o arseniură, ca de pildă $D_0 18$ (Na_3As), $NdAs_2$, Nb_4As_3, NbAs, $NbAs_2$, $D_0 2$ ($CoAs_3$) [1, 5—7, 9, 15—22]. Cristalele de arseniuri aparţin tuturor categoriilor de tipuri structurale ale compuşilor binari (B, C, D_0, D_1, D_2, D_5, D_7) şi chiar unor categorii de tipuri ternare, ca de pildă E sau F. Pentru determinarea constantelor reţelei, se foloseşte atît metoda pulberilor cu camere de tip Norelco, Guinier şi chiar Unicam pentru fazele de înaltă temperatură, cît şi metoda Weissenberg, cu monocristal rotitor. Determinarea grupului spaţial de simetrie şi a distanţelor interatomice furnizează date privind natura legăturii.

5. Sistematizarea arseniurilor

În cele 59 de sisteme M—As studiate pînă în prezent, s-au semnalat 131 de compuşi M_xAs_y. Pentru sistematizarea globală a acestora, s-au folosit două criterii simple de diferenţiere:

a) elementul metalic necomun M;

b) valoarea rapoartelor atomice x/y.

Cu toate că aceste rapoarte sînt în multe cazuri neconcordante cu valenţele componenţilor şi cu toată diversitatea compuşilor M_xAs_y, numărul valorilor diferite ale acestor rapoarte este relativ redus. În concepţia noastră fiecare raport x/y diferit determină un „tip de fază intermediară" sau un „tip de compus". Cei 131 de compuşi M_xAs_y se repartizează între 17 astfel de tipuri de faze intermediare, prezentate în tabelul 1, în ordinea crescătoare a conţinutului de arsen.

Tabelul 1

TIPURI DE FAZE INTERMEDIARE M_xAs_y, ÎN SISTEMELE M-As, ÎN ORDINEA CRESCĂTOARE A CONŢINUTULUI DE ARSEN

Nr.	M_xAs_y	x/y	Nr.	M_xAs_y	x/y
1	M_8As	8,00	10	M_4As_3	1,34
2	$M_{13}As_2$	6,50	11	M_5As_4	1,25
3	M_5As	5,00	12	MAs	1,00
4	M_3As	3,00	13	M_3As_4	0,75
5	M_5As_2	2,50	14	M_2As_3	0,67
6	M_2As	2,00	15	MAs_2	0,50
7	M_5As_3	1,67	16	M_3As_7	0,43
8	M_3As_2	1,50	17	MAs_3	0,33
9	$M_{11}As_8$	1,375			

Sistematizarea globală a arseniurilor după aceste două criterii constă în plasarea compuşilor din fiecare sistem M—As în căsuţa rezervată elementului M din tabelul periodic, pe tipuri de faze intermediare, aşezate vertical în ordinea crescătoare a conţinutului de arsen. Această sistematizare globală a arseniurilor este prezentată în tabelul 2. Cu ajutorul ei, arseniurile au putut fi studiate atît pe grupe ale sistemului periodic, cît şi pe tipuri de faze intermediare.

Sistematizarea pe baza acestui dublu criteriu, în context cu tipurile de structură, ne-a permis să constatăm că în fiecare grupă există cel puţin un tip de fază intermediară comun tuturor sau majorităţii sistemelor şi că compuşii de tip comun posedă de cele mai multe ori acelaşi tip de structură. Ordonarea speciilor cu tip de fază şi tip de structură comune, în ordinea impusă în grupele sistemului periodic, ne-a condus la formarea seriilor „structural izotipice" sau pe scurt „izotipice", prezentate în tabelul 3. Speciile unei serii izotipice au proprietăţi similare. În unele cazuri, seriile izotipice se extind în două sau mai multe grupe. Izotopismul explică astfel extinderea similitudinilor de comportament în afara limitelor unei grupe, cum este cazul arseniurilor elementelor tranziţionale.

6. Natura legăturii

Arseniurile fac parte din categoria compuşilor intermetalici binari [16] care conţin un atom Zintl (atom al elementelor din grupele principale a IV-a—VIII-a). Ele sînt considerate daltonide normale sau anormale [23], după cum valorile, întregi şi mici, ale rapoartelor atomice x/y corespund sau, respectiv, nu corespund valenţelor componenţilor. În ambele cazuri, însă, legătura M—As nu poate fi asimilată cu o legătură chimică pură, deoarece legătura covalentă pură se stabileşte numai între atomii aceluiaşi element, polarizarea în cîmp electric redusă exclude legătura ionică pură, iar potenţialul de ionizare mare al arsenului nu este compatibil cu o legătură metalică pură. Pe de altă parte, caracterul semiconductor al unor arseniuri pledează pentru o fracţiune covalentă preponderentă, conductibilitatea de tip metal a altora constituie un argument pentru existenţa unor legături metalice, fără a putea exclude, în ambele cazuri, nici fracţiunile ionică a legăturii M—As, imprimată de diferenţa de electronegativitate dintre componenţi. Se admite, deci, că în compuşii intermetalici legătura dintre atomi are un caracter intermediar iono-covalent-metalic şi că funcţia de undă a unui electron de valenţă este o funcţie rezonantă, între cele trei funcţii de undă pure [1, 16]:

$$\Phi = c_1\Psi_{ion} + c_2\Psi_{cov} + c_3\Psi_{met} \quad (5)$$

Funcţia de undă ionică cu simetrie sferică tinde să imprime compusului o structură compactă şi proprietăţi electrice de izolator.

Funcţia de undă covalentă cu simetrie nesferică şi cu direcţii de maximă probabilitate tinde să diminueze gradul de compactizare şi să imprime compusului proprietăţi semiconductoare. Legătura interatomică este rezultatul suprapunerii orbitalilor atomici puri sau hibridizaţi, echivalenţi sau neechivalenţi, de diverse tipuri: p, sp, p^2, p^3, sp^3, d^2sp^3. Tipul de legătură covalentă se notează prin orbitalul echivalent (p, sp^3 etc.) sau prin cei doi orbitali neechivalenţi (sp^3/d^2sp^3, sp/sp^3 etc.).Configuraţia electronică se formulează prin sarcini formale, după Pauling, împărţind în mod egal perechile de electroni participanţi, astfel că un compus MAs se formulează $M^{n-}As^{n+}$, ceea ce presupune ridicarea unor electroni ai elementului mai electronegativ (arsenul) pe un nivel superior şi transferul lor către M, invers decît la legătura ionică (configuraţie anti- sau pseudoionică).

Funcţia de undă metalică cu cîmp uniform şi periodic şi electroni delocalizaţi tinde să îngusteze sau să anuleze zona de energie interzisă şi să imprime compusului conductibilitatea electrică de tip metalic. Modelarea legăturilor intermetalice se face, în mod firesc, în contextul proprietăţilor de corp solid, electrice, magnetice, optice, structural-cristaline etc. Conductibilitatea electrică este primul parametru luat în discuţie. Din acest punct de vedere, arseniurile se plasează în domeniul semiconductor sau metal.

Caracterul semiconductor este asociat cu covalenţa (toţi semiconductorii elementari sînt covalenţi). După Mooser şi Pearson [24] în compuşii semiconductori, legătura M—As este un tip nou de legătură covalentă, între atomi diferiţi, aşa-numita legătură semiconductoare, posibilă dato-

Tabelul 2

FAZELE INTERMEDIARE DIN SISTEMELE *M* — As, SISTEMATIZATE ÎN FUNCȚIE DE ELEMENTUL *M* ȘI DUPĂ TIPURILE DE FAZE, ÎN ORDINEA CRESCĂTOARE A CONȚINUTULUI DE ARSEN

	I *A*	II *A*											III *A*	IV *A*
	3 Li	4 Be											5 B	6 C
M_3As	Li_3As											$M_{13}As_2$	$B_{13}As_2$	
MAs	LiAs											MAs	BAs	
	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si
M_3As	Na_3As													
M_3As_2		Mg_3As_2												
MAs	NaAs												AlAs	SiAs
MAs_2	$NaAs_2$		III *B*	IV *B*	V *B*	VI *B*	VII *B*	↓ VIII *B* ↓			I *B*	II *B*		$SiAs_2$
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge
M_8As											Cu_8As			
M_3As	K_3As				V_3As		Mn_3As				Cu_3As			
M_5As_2									Co_5As_2	Ni_5As_2	Cu_5As_2			
M_2As						Cr_2As	Mn_2As	Fe_2As	Co_2As		Cu_2As			
M_5As_3				Ti_5As_3										
M_3As_2		Ca_3As_2				Cr_3As_2		Fe_3As_2	Co_3As_2			Zn_3As_2		
$M_{11}As_8$										$Ni_{11}As_8$				
M_4As_3					V_4As_3	Cr_4As_3								
M_5As_4	K_5As_4													
MAs	KAs		ScAs	TiAs	VAs	CrAs	MnAs	FeAs	CoAs	NiAs			GaAs	GeAs
MAs_2	KAs_2			$TiAs_2$	VAs_2			$FeAs_2$	$CoAs_2$	$NiAs_2$		$ZnAs_2$		$GeAs_2$
MAs_3									$CoAs_3$					
	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	48 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn
M_5As										Pd_5As				
M_3As	Rb_3As			Zr_3As						Pd_3As				
M_5As_2										Pd_5As_2				
M_2As									Rh_2As	Pd_2As				
M_3As_2		Sr_3As_2										Cd_3As_2		Sn_3As_2
M_4As_3					Nb_4As_3									

M_5As_4						Mo_5As_4								
MAs			YAs	ZrAs	NbAs	MoAs		RuAs	RhAs				InAs	SnAs
M_2As_3						Mo_2As_3								
MAs_2				$ZrAs_2$	$NbAs_2$	$MoAs_2$		$RuAs_2$	$RhAs_2$	$PdAs_2$		$CdAs_2$		
MAs_3									$RhAs_3$					
	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	77 W	57 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb
M_3As	Cs_3As													
M_2As				Hf_2As										
M_5As_3				Hf_5As_3										
M_3As_2		Ba_3As_2		Hf_3As_2										
MAs			LaAs	HfAs	TaAs	WAs								
M_2As_3						W_2As_3								
MAs_2			$LaAs_2$	$HfAs_2$	$TaAs_2$	WAs_2		$OsAs_2$	$IrAs_2$	$PtAs_2$				
M_3As_7							Re_3As_7							
MAs_3									$IrAs_3$					
	87 Fr	88 Ra	89 Ac											

	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
M_3As_2						Eu_3As_2								
M_4As_3	Ce_4As_3	Pr_4As_3											Yb_4As_3	
M_5As_4													Yb_5As_4	
MAs	CeAs	PrAs	NdAs		SmAs	EuAs	GdAs	TbAs	DyAs	HoAs	ErAs	TmAs	YbAs	LuAs
MAs_2	$CeAs_2$	$PrAs_2$	$NdAs_2$											
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
M_2As			U_2As											
MAs	ThAs		UAs		PuAs									
M_3As_4	Th_3As_4		U_3As_4											
MAs_2	$ThAs_2$		UAs_2	$NpAs_2$										

Tabelul 3

SERII STRUCTURAL IZOTIPICE DE ARSENIURI BINARE

Tip de fază	Tip de structură	Elementul M
M_3As	Do18 (Na_3As) hexagonal	Li, NA, K, Rb.
M_5As_2	Hexagonal	Ni, Pd.
M_2As	C38 (Cu_2Sb) tetragonal	Cr, Mn, Fe.
	C22 (Fe_2P) hexagonal	Co, Pd.
M_3As_2	$D5_3$ (Mn_2O_3) cubic	Mg, Ca, Sr, Ba.
M_4AS_3	$D7_3$ (anti Th_3P_4) cubic	Ce, Pr, Yb.
	$NbAs_3$ ortorombic	V, Nb.
MAs	B12 (BN) hexagonal	Na, K.
	B1 (NaCl) cubic	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Nb, Pu.
	$B8_1$ (NiAs) hexagonal	Ti, Zr, Mn, Hf, Ni.
	B31 (MnP) ortorombic	V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh.
	NbAs tetragonal	Nb, Ta.
	B3 (ZnS) cubic	B, Al, Ga, In.
M_3As_4	$D7_3$ (Th_3P_4) cubic	Th, U.
M_2As_3	Monoclinic	Mo, W.
MAs_2	$NdAs_2$ monoclinic	La, Ce, Pr, Nd.
	C38 (Cu_2Sb) tetragonal	Th, U, Np.
	C23 ($PbCl_2$) ortorombic	Zr, Hf.
	$NbAs_2$ monoclinic	V, Nb, Ta, Mo, W.
	C18 (FeS_2 marcasit) ortorombic	Fe, Ru, Os, Ni.
	C2 (FeS_2 pirită) cubic	Pd, Pt.
	Eo7 (FeAsS) monoclinic	Co, Rh, Ir.
MAs_3	Do2 ($CoAs_3$) cubic	Co, Rh, Ir.

rită diferențelor mici, subunitare, dintre electronegativitățile componenților, ceea ce conferă compusului un caracter ionic de cel mult 25%. Legătura covalentă dintre doi atomi diferiți este posibilă cu condiția ca ocuparea completă cu electroni a orbitalilor s și p să se realizeze în atomul mai electronegativ (în speță la arsen). Prezența orbitalilor metalici populați cu electroni, și neparticipanți la legătura $M-As$ nu afectează covalența și semiconductibilitatea, dacă aceștia nu formează legături $M-M$.

Teza este în mare parte susținută de valorile distanțelor $M-M$ care în compușii semiconductori nu sînt distanțe de legătură, iar în compușii cu caracter metalic, în special la cei ai elementelor tranziționale, se diminuează pînă la valorile corespunzătoare distanțelor de legătură. Dudkin [25] oferă un criteriu de calcul Δ pentru delimitarea semiconductor-metal la compușii intermetalici ai elementelor tranziționale cu un atom Zintl, în funcție de cea mai mică distanță ($M-M$) și de diametrul atomic al metalului pentru coordinația respectivă (dM):

$$\Delta = [100(M-M) - dM] / (M-M) \quad (6)$$

Cînd $\Delta < 14{,}5$ compusul este de tip metalic, indiferent de natura legăturii $M-As$ (nivelele d se suprapun și degenerează în benzi de conductibilitate), iar cînd $\Delta > 14{,}5$, compusul este semiconductor (nivelele d rămîn discrete).

Prin urmare, se admite că în compușii M_xAs_y cu caracter semiconductor se stabilesc numai legături $M-As$, esențial covalente, cu o fracțiune ionică dependentă de diferența de electronegativitate As-M și eventual legături $As-As$ covalente. În compușii cu caracter metalic se stabilesc în plus legături $M-M$ care impun caracterul metalic indiferent de natura legăturii $M-As$. Este, deci, evidentă importanța cunoașterii celor mai mici distanțe interatomice și caracterizarea lor, realmente posibilă în cadrul determinărilor de structură cristalină. Pentru compușii intermetalici, aceste distanțe rămîn deocamdată parametrul de bază pentru modelarea teoretică a legăturii, în contextul proprietăților electrice și magnetice ale compușilor, cu atît mai mult cu cît teoria benzilor nu se poate aplica decît la metale sau semiconductori elementari. De fapt, caracterul metalic sau semiconductor nu trebuie neapărat corelat cu aranjamentul periodic al atomilor în rețeaua cristalină, care stă la baza teoriei benzilor, din moment ce există semiconductori și metale lichide sau vitroase. Un parametru mai simplu și mai general se poate baza pe cele mai mici distanțe interatomice.

O posibilitate de integrare a teoriei benzilor într-o viitoare teorie a celor mai mici distanțe interatomice o oferă energia de activare E_g (măsura benzii de energie interzisă), care este de fapt energia legăturii interatomice covalent-ionică în cazul arseniurilor semiconductoare:

$$E_g = E_{cov} + E_{ion} \quad (7)$$

Energia covalentă se calculează pe baza proporționalității cu „razele" covalente, iar energia ionică se poate determina în funcție de diferența de electronegativitate și de numărul de electroni ai celor doi componenți [16]. Măsurînd energia de activare, se poate verifica tipul de legătură covalentă sau se poate calcula una dintre „razele" covalente cînd cealaltă este cunoscută.

Structura cristalină, în speță tipul de structură, poate furniza informații nu numai despre cele mai mici distanțe interatomice; între grupul spațial de simetrie al celulei elementare și grupul punctual de simetrie al moleculei covalente, există o legătură de compatibilitate. De exemplu, la arseniurile de tip $A^{III}B^{V}$ (MAs în care M = B, Al, Ga, In) grupul spațial tetraedric al celulei elementare este perfect compatibil cu simetria tetraedrică a moleculei. În alte cazuri, mai complicate, rezonanța de permutare [19] este în măsură să coreleze tipul de structură cu configurația electronică a moleculei.

Aceste noțiuni generale despre legăturile interatomice sînt rareori exemplificate sau aplicate la arseniuri și mult mai frecvent la alți compuși de tip general AB, în care B este un atom Zintl. Pentru compușii AB cu caracter semiconductor, la care se admite că legătura $A-B$ este în mare parte covalentă, se utilizează în mod curent configurația electronică cu sarcini formale $A^{n-}B^{n+}$. Cu tot caracterul ei arbitrar, care nu are nici o legătură cu semnul real al dipolului, această formulare i-a permis lui Suchet să stabilească o serie de reguli de filiație pentru compușii binari și ternari cu caracter semiconductor [16]. După Mooser și Pearson [24], pe baza ipotezei legăturii semiconductoare, pentru compușii binari semiconductori este valabilă relația:

$$\frac{n_e}{n_b} + b = 8 \quad (8)$$

în care n_e este numărul total de electroni de valență din formula stoichiometrică; n_b — numărul de atomi Zintl de formula stoichiometrică; b — numărul de legături între atomii Zintl (în multe cazuri, pentru arseniuri $b = 0$). Cu această relație se poate anticipa caracterul semiconductor al compuși-

lor binari cu un atom Zintl. Valabilitatea relației nu este însă întotdeauna verificată practic din cauza fracțiunii ionice a legăturii $A-B$.

7. Proprietățile arseniurilor

Proprietățile unei arseniuri depind de caracterul componentului metalic necomun, care stabilește valorile rapoartelor dintre cele trei fracțiuni rezonante ale legăturii interatomice.

Arseniurile elementelor din grupa I*A* sînt prin excepție singurele la care diferența dintre electronegativitățile componenților (Δx) depășește unitatea (1 pentru As—Li, 1,1 pentru As—Na, 1,2 pentru As—K și As—Rb și 1,3 pentru As—Cs). Proprietățile compușilor (mai puțin cele din sistemul Li—As) constituie și ele o excepție în raport cu toate celelalte arseniuri. În seria izotipică M_3As (tabelele 2 și 3) apar specii colorate, instabile, care se aprind spontan în aer și hidrolizează cu urmele de apă [15]. Componenții acestei serii sînt după S u c h e t [16] diamagnetici și semiconductori. Formularea prin rețea compensată $[MAs]^{2-}M_2^{2+}$ constituie și ea o excepție. $[MAs]^{2-}$ reprezintă o rețea parțială *B*12 hexagonală de tip *BN*, în care legătura $M-As$ este esențial covalentă de tip sp^2, iar M_2^{2+} formează o rețea internă de compensație în interstițiile primei, de care se leagă ionic; rezultă rețeaua compensată de tip D_o18. Ipoteza a două rețele atomice interstițiale este susținută de diagramele de difracție cu raze X, în care apar două feluri de atomi *M*, diferit coordinați. Componenții seriei izotipice *M*As (tabelele 2 și 3) sînt și ei diamagnetici și semiconductori [16], formulați [*M*As], ceea ce sugerează o structură de tipul rețelei interne din compușii M_3As, dar neutră, autocompensată. Argumentul îl constituie identitatea tipului de structură (*B*12). Proprietățile de excepție ale arseniurilor metalelor alcaline, de tip M_3As și *M*As, trebuie desigur atribuite structurii lor cu totul deosebită față de arseniurile din celelalte grupe. Tipurile de faze M_5As_4 și MAs_2 sînt mai puțin studiate; nu se cunoaște deocamdată nici tipul de structură [3].

Arseniurile elementelor din grupa II*A*, de tip M_3As_2, încadrate într-o singură serie izotipică, sînt de culoare închisă, mai stabile decît precedentele, dar instabile în raport cu arseniurile din celelalte grupe. Compusul Mg_3As_2 este semiconductor. Legătura $M-As$ ionocovalentă ($\Delta x = 0{,}8-1{,}1$) este scrisă sub forma sp/sp^3R (rezonant), fără alte detalii [16].

Arseniurile elementelor din grupa a III*B* (inclusiv lantanide și actinide) sînt de culoare închisă, cu luciu metalic și suficient de stabile. Membrii seriei izotipice *M*As a pămînturilor rare, de la scandiu la lutețiu (tabelele 2 și 3), sînt semiconductori [26] cu valori ale energiei interzise de circa 1 eV, ceea ce pledează pentru un caracter covalent al legăturii $M-As$. Caracterul ionic ($\Delta x = 0{,}8-0{,}9$) este susținut de gradul de compactizare maxim (structura Bl—NaCl cubică), de scăderea monotonă a parametrului rețelei care urmează contracția ionică a lantanidelor și de proprietățile magnetice. Momentele magnetice per atom metalic determinate experimental corespund cu valorile calculate pentru ionii trivalenți liberi ai atomilor metalici. Compușii ScAs, YAs, LaAs și LuAs sînt diamagnetici, în conformitate cu configurația electronică a ionilor Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} și Lu^{3+}. Compușii CeAs pînă la YbAs sînt paramagnetici și respectă legea Curie-Weiss, pînă la temperaturi foarte scăzute, cu momente magnetice concordante cu cele calculate pentru ionii M^{3+} liberi. Sub temperaturile de transformare Neel, foarte mici, ordonarea este în general feromagnetică. Este demn de remarcat faptul că arseniurile lantanidelor sînt singurele specii semiconductoare și totodată paramagnetice [27]. În sfîrșit, valoarea razei atomului de arsen, mai mică decît raza ionului As^{3-}, indică o oarecare delocalizare a electronilor și tendința de formare a benzii de conducție.

În aceeași serie izotipică *M*As, a actinidelor, gradul de delocalizare al electronilor din legătura covalentă crește sensibil, astfel că speciile cunoscute din această serie (ThAs, UAs, PuAs) au conductibilitate metalică și proprietăți magnetice [19]. Este evident că la limita lantanide-actinide are loc o tranziție semiconductor-metal, confirmată și de proprietățile celorlaltor tipuri de faze intermediare (M_2As, M_5As_2, M_3As_2, M_4As_3, M_3As_4, MAs_2) din grupa a III*B*. Caracterul metalic este explicat prin delocalizarea electronilor din legătura $M-As$; nu sînt comentate interacțiunile $M-M$.

Arseniurile elementelor din grupele a IV*B*—VIII*B* au o serie de trăsături comune, cu toată multitudinea de tipuri de faze din sistemele respective: culoare închisă, luciu metalic, stabilitate remarcabilă, puncte de topire relativ mari. Caracterul metalic și proprietățile magnetice apărute la limita lantanide-actinide se perpetuează pînă la arseniurile din grupa a VIII*B*, unde se semnalează cîteva specii semiconductoare bogate în arsen. Unele dintre tipurile de faze intermediare ale sistemelor din grupele a IV*B*—VIII*B* pot fi considerate reprezentative.

a. Faza de tip *M*As (tabelele 2 și 3), ale cărei reprezentanți pot fi integrați într-o singură serie izotipică, dar de o factură mai deosebită, bazată pe două tipuri de structură înrudite, $B8_1$(NiAs) hexagonal și distorsiunea romboedrică a acestuia, *B*31(MnP). Tranziția dintre ele se materializează în cazul compusului MnAs polimorf, la care transformarea prin distorsiunea structurii cristaline are loc concomitent cu distorsiunea structurii magnetice:

$$B8_1 \underset{32°}{\overset{45°}{\rightleftharpoons}} B31 \underset{125°}{\overset{125°}{\rightleftharpoons}} B8_1 \qquad (9)$$

fero antifero fero

Această serie are o discontinuitate de tip NbAs tetragonal, în grupa a V*B* cu numai doi reprezentanți: NbAs și TaAs.

Legăturile $M-As$, esențial covalente ($\Delta x_{As-M} = +0{,}7$ pînă la $-0{,}2$) sînt de tip p^3, evidențiind comportamentul similar al elementelor tranziționale. Configurația electronică a atomului metalic este s^0p^3, indiferent de grupă, fără transfer de electroni $M \rightarrow As$; formularea pseudoionică a compușilor este M^0As^0. Caracterul metalic este atribuit interacțiunilor $M-M$ dintre electronii nivelelor *d* neparticipanți la legătura $M-As$, nivele degenerate în benzi de conducție. După toate aparențele, interacțiunile As—As nu sînt semnificative.

Proprietățile electrice și magnetice ale reprezentanților seriei confirmă ipotezele structural-chimice. Dacă pentru TiAs, ZrAs și HfAs informațiile se rezumă la constatarea caracterului metalic, începînd cu VAs, pe lîngă caracterul metalic, sînt conturate și proprietățile magnetice: VAS este slab paramagnetic, CrAs este feromagnetic, MnAs fero și antiferomagnetic, FeAs, RuAs, CoAs, RhAs și NiAs sînt paramagnetice la temperatura camerei [6, 7, 9, 21, 22, 29—31].

În seria izotipică de tip NbAs cei doi reprezentanți sînt diamagnetici.

b. Faza de tip MAs_2 scoate în evidență diferențierile dintre elementele tranziționale; ea nu formează o serie unică, ci se fragmentează în 5 serii izotipice scurte (tabelul 3). Reprezentanții primelor două serii, de tip C23 și $NbAs_2$, aparțin grupelor a IV*B* și, respectiv, a V*B* și a VI*B*, și au caracter metalic și diamagnetic. Celelalte trei serii, de tip C18, E_07 și C2, au specii semiconductoare și diamagnetice, numai în grupa a VIII*B*.

Legăturile $M-As$ sînt esențial covalente. În seriile *C*18 și *C*2, acestea sînt de tip d^2sp^3/sp^3 [16]. În primele două serii interacțiunile $M-M$ imprimă caracterul metalic pentru ca în celelalte trei, cîmpul anionic foarte puternic să le anuleze, făcînd loc caracterului semiconductor. În compușii bogați în arsen, de tip MAs_2, se stabilesc și legături As—As covalente.

c. Faza de tip MAs_3, cea mai bogată în arsen, specifică cobaltului rhodiului și iridiului formează o serie izotipică $D_02(CoAs_3)$ cu reprezentanți semiconductori și diamagnetici. Legăturile $M-As$ esențial covalente sînt de tip d^2sp^3/sp^3R, astfel că compusul se formulează $M^{3-}As^{3+}$. Interacțiunile de tip $M-M$ sînt anulate datorită numărului mare de electroni, lăsînd loc caracterului semiconductor, favorizat și de interacțiunile covalente As—As [9, 12].

Celelalte tipuri nereprezentative de faze intermediare din grupele a IV*B*—VIII*B*, au caracter metalic și susceptibilitate diamagnetică sau paramagnetică.

Arseniurile elementelor din grupa IB, în speță cele ale cuprului, au un conținut foarte mare de metal: Cu_8As, Cu_3As și Cu_5As_2, cu intervale de omogenitate relativ largi. Acești compuși au caracter metalic net; Cu_3As este diamagnetic, iar Cu_5As slab paramagnetic [32]. Arseniurile elementelor din grupa a II*B* includ două tipuri de faze identice M_3As_2 și MAs_2 (M = Zn și Cd), iar sistemele $M-As$ au diagrame de echilibru similare. Compușii de tip M_3As_2 prezintă fiecare cîte o tranziție de fază, au proprietăți semiconductoare, sînt dotați cu o mare mobilitate a purtătorilor de sarcină și sînt diamagnetici. Compușii de tip MAs_2 disociază termic în aceeași manieră, posedă o mare putere de absorbție optică și un grad mare de anizotropie optică și electrică, au proprie-

tăți semiconductoare și susceptibilitate diamagnetică. Cu toate aceste similitudini, reprezentanții celor două tipuri de faze nu sînt structural izotipice; mai mult decît atît, $ZnAs_2$ și $CdAs_2$ cristalizează în sisteme diferite [13]. Compusul $CdAs_2$ obținut și sub o formă vitroasă prin atenuarea topiturii, este tot semiconductor. Legătura $M-As$ este esențial covalentă ($\Delta x \leqslant 0{,}4$), dar tipul de legătură este incert.

Arseniurile elementelor din grupa a III*A* formează o serie izotipică *M*As de tip *B*3 cubică, cu simetrie spațială tetraedrică a celulei elementare (*M* = B, Al, Ga, In), cu reprezentanți diamagnetici, dotați cu proprietăți semiconductoare excepționale (tabelul 4).

Tabelul 4

PROPRIETĂȚILE SEMICONDUCTOARE ALE ARSENIURILOR DE TIP MAs, DIN GRUPA A III A

Compus	E_g, eV	Tip de conduct.	Mobilitate μ ($cm^2/V \cdot s$)		Constanta dielectrică
			μ_n	μ_p	
InAs	0,45	n	33 000	460	14
GaAs	1,53	n	8 500	420	12,5
AlAs	2,16	n	150	50	—

Fracțiunea covalentă a legăturii interatomice $M-As$ este de tip sp^3; un electron *s* al arsenului ridicat pe nivelul *p* este transferat atomului *M* cu formarea configurației electronice a compusului M^-As^+. Cele mai mici distanțe interatomice sînt aproximativ „raze" tetraedrice, afectate în mică măsură de fracțiunea ionică redusă datorită diferenței mici de electronegativitate ($\Delta x \leqslant 0{,}5$), în scădere de la aluminiu la indiu [1, 16].

Arseniurile elementelor din grupa a IV*A* includ faze de tip M_3As_2 (*M* = Sn), *M*As (*M* = Si, Ge, Sn) și MAs_2 (*M* = Si, Ge), diamagnetice și semiconductoare. Izotipismul de fază nu este însoțit de izotipism structural. Legătura $M-As$ este în mare măsură covalentă ($\Delta x \simeq 0{,}2$), dar tipul de legătură rămîne incert [11].

8. Faze intermediare de tip normal

În capitolul rezervat proprietăților arseniurilor se poate observa că în sistemele $M-As$ ale fiecărei grupe există unul sau mai multe tipuri de faze ai căror reprezentanți au proprietăți similare și, totodată, reprezentative pentru grupa respectivă. În tabelul 5 sînt prezentate aceste tipuri de faze considerate de autorii acestui studiu drept „normale" pentru fiecare grupă, selecționate după următoarele criterii:

a) criteriul statistic; tipurile normale sînt semnalate în toate sistemele grupei respective, cu excepția grupelor a IV*B*—VIII*B*, în care „frecvența de repetare" este de 81%;

b) criteriul izotipic; reprezentanții tipului normal formează serii izotipice în grupa sau grupele respective (cu excepția grupelor a II*B* și a IV*A*);

c) criteriul legăturii interatomice „normale"; la majoritatea tipurilor normale, raportul atomic dintre componenți este concordant cu valențele acestora și/sau natura legăturii este în linii mari elucidată;

d) criteriul similitudinii proprietăților; reprezentanții tipului normal din fiecare grupă au proprietăți similare, chiar dacă nu formează serii izotopice.

Cele patru tipuri de faze normale, comune mai multor grupe, nu reprezintă decît 20% din totalul de 17 tipuri de faze intermediare, dar includ peste 60% din totalul de 131 de compuși. Proprietățile lor electrice și magnetice variază într-o manieră periodică (tabelul 5).

Tipurile de faze anormale sînt repartizate în sistemele $M-As$ fără nici o ordine. Nu există două sisteme cu toate fazele anormale identice. Cu toate acestea, proprietățile lor, cel puțin cele cunoscute deocamdată, nu ies din cadru delimitat de tipurile normale, ceea ce îndreptățește afirmația că fazele normale sînt reprezentative.

Marea majoritate a tipurilor de faze anormale aparțin grupelor a III*B*—VIII*B*. Cele mai multe se situează în domeniul bogat în metal ($x/y > 1$), au caracter metalic însoțit frecvent de proprietăți magnetice. Numai două dintre ele formează serii izotipice scurte (M_2As și M_4As_3 în tabelul 3). Valorile rapoartelor atomice dintre componenți sînt în neconcordanță cu valențele și nu s-au emis încă ipoteze privitoare la modelul legăturilor interatomice. Dacă s-ar admite că compușii anormali bogați în metal ai elementelor tranziționale derivă de la tipul normal *M*As, în care atomii de metal, în exces, stabilesc numai legături $M-M$, iar numărul lor per unitatea de formulă ar fi dictat, printre altele, de considerente sterice, s-ar dispune eventual de un punct de plecare pentru o interpretare globală a legăturilor interatomice din acești compuși.

Caracterul anormal al tipurilor de faze, mai bogate în arsen ($x/y < 1$), ale elementelor din grupele a III*B*—VIII*B* este mai puțin conturat.

Faza de tip M_3As_4 a actinidelor care formează o serie izotipică, cu tip de structură compact, în care legătura $M-As$ este parțial ionică, cu atomul metalic în starea de oxidare +4, este reprezentativă pentru grupa actinidelor.

Faza de tip M_2As_3 formează o serie izotipică și este relativ reprezentativă pentru grupa a VIB (*M* = Mo și W).

Faza de tip M_3As_7 este cu totul singulară, unica specie fiind Re_3As_7; cu toate acestea, ea este reprezentativă pentru sistemul Re—As ca fază intermediară unică, într-un sistem care nu posedă faze de tip normal. Formularea compusului sub forma $Re_3As_3(As_2)_2$, în conformitate cu structura cristalină, sugerează totuși o filiație de la tipul *M*As cu un exces de arsen.

Faza de tip MAs_3, care formează o serie izotipică este reprezentativă pentru familia cobaltului, care mai are astfel de compuși și cu stibiul.

Printre fazele de tip anormal din celelalte grupe, cîteva pot reține atenția.

Tabelul 5

TIPURI DE FAZE NORMALE ȘI PROPRIETĂȚILE LOR

Grupa	Tip de fază normală	Culoare	Stabilitate	Conductibilitate electrică	Susceptibilitate magnetică	Observații
I *A*	M_3As	*c*	*ii*	*sc*	*d*	
II *A*	M_3As_2	*n*	*i*	*sc*	*d*	
III *B*	*M*As	*n*	*s*	*sc*	*p*	lantanide
	*M*As	*n*	*ss*	*m*	*p*	actinide
IV *B*—VIII *B*	*M*As	*n*	*ss*	*m*	*p*	
	MAs_2	*n*	*ss*	*m*	*d*	IV *B*—VII *B*
	MAs_2	*n*	*ss*	*sc*	*d*	VIII *B*
I *B*	M_3As	*n*	*s*	*m*	*d*	
II *B*	M_3As_2	*n*	*ss*	*sc*	*d*	
	MAs_2	*n*	*ss*	*sc*	*d*	
III *A*	*M*As	*n*	*ss*	*sc*	*d*	
IV *A*	*M*As	*n*	*ss*	*sc*	*d*	

c = colorate (roșu, verde, violet) și luciu metalic
n = negre-cenușii, cu luciu metalic
ii = foarte instabile în aer
i = relativ stabile în aer, hidrolizează lent
s = stabile
ss = foarte stabile
sc = semiconductor
m = comportament metalic
d = diamagnetic
p = para, fero, feri, antiferomagnetic

Tipul $M_{13}As_2$ din grupa a III*A*, cu un singur reprezentant în sistemul *B*—As, poate fi eventual considerat ca derivînd de la specia de tip normal *B*As, dat fiind faptul că prin tratare termică aceasta pierde arsen, pînă la compoziția $B_{13}As_2$.

Tipul *M*As din grupa IA (*M* = Na,K), care formează o serie izotipică, posedă un tip de structură identic cu cel al rețelei parțiale din faza de tip normal M_3As; aceasta sugerează o filiație de la tipul normal, printr-un deficit de atomi de metal, care reprezintă tocmai rețeaua internă de compensație M_2 din compușii normali.

Tipul de fază MAs_2 din grupa a IVA, care este comun pentru două din cele trei sisteme ale grupei (*M* = Si, Ge) și, prin aceasta, reprezentativ în această grupă.

9. Concluzii

Pe baza a aproximativ 300 de comunicări menționate în literatura de specialitate, care tratează fiecare disparat una pînă la cel mult cinci, șase arseniuri, în această lucrare se face prima încercare de tratare globală a arseniurilor binare.

În cele 59 de sisteme *M*—As dotate cu faze intermediare, cunoscute pînă în prezent, sînt semnalați 131 de compuși M_xAs_y (1—6 în fiecare sistem). Pentru diferențierea lor, în vederea unei sistematizări globale, se face apel atît la componentul necomun *M*, cît și la o noțiune nouă, aceea de „tip de fază intermediară" sau „tip de compus", definit prin valoarea raportului x/y; cele 17 tipuri de compuși corespund celor 17 valori diferite ale rapoartelor x/y (tabelul 1). Sistematizarea globală constă în plasarea compușilor din fiecare sistem *M*—As în căsuța elementului *M* din tabelul periodic, ordonați după tipul de fază intermediară, în ordinea crescătoare a conținutului de arsen (tabelul 2). Sistematizarea pe baza acestui dublu criteriu, corelată cu tipurile de structură relativ bine precizate în literatură, a condus la formarea unor familii de specii înrudite prin apartenența lor concomitentă la același tip de compus și la același tip de structură și prin similitudinea proprietăților. Speciile fiecărei familii, așezate după elementul *M* în ordinea dictată de grupele sistemului periodic, formează în concepția noastră serii „structural izotipice" sau, pe scurt", „izotipice" (tabelul 3). Cu puține excepții, fiecare grupă are cel puțin o serie izotipică; există serii care includ specii din mai multe grupe. Grupele care nu au serii izotipice, posedă totuși izotipism de fază, cu reprezentanți dotați cu proprietăți similare.

Constatările cu caracter general privitoare la natura legăturilor iono-covalent-metalice din compușii intermetalici se dovedesc valabile și în cazul arseniurilor.

Proprietățile electrice și magnetice, tipul de structură, distanțele interatomice, diferențele de electronegativitate oferă indicațiile de bază privitoare la natura legăturilor *M*—As, *M*—*M* și As—As. În arseniurile semiconductoare și diamagnetice se stabilesc legături *M*—As covalent-ionice (fracțiunea ionică depinzînd de diferența de electronegativitate) și eventual legături As—As covalente în compușii bogați în arsen. În arseniurile cu caracter metalic și paramagnetic (sau fero, ferimagnetic etc.) intervin în plus interacțiuni *M*—*M*, posibile în cazul elementelor *M* tranziționale, la care electronii *d* nu participă la legătura *M*—As.

Suprapunerea caracterului semiconductor cu cel paramagnetic, specifică exclusiv arseniurilor lantanidelor, este o consecință a caracterului iono-covalent-metalic al însăși legăturii *M*—As.

Proprietățile arseniurilor sistematizate pe grupe ale sistemului periodic sînt relativ concordante cu tipurile de structură și cu natura legăturilor. Evidențierea proprietăților similare ale speciilor din seriile izotipice, depășind astfel uneori limitele dintre grupe, s-a dovedit eficace și a permis semnalarea unor proprietăți generale, ca, de exemplu:

— scăderea monotonă a parametrului rețelei cristaline în seria *M*As de tip B_1 a lantanidelor și faptul că aceasta urmărește contracția ionică a lantanidelor;

— evidențierea caracteristicilor comune ale elementelor tranziționale din grupele a IV*B*—VIII*B* prin intermediul fazei de tip *M*As, comună majorității acestor elemente; integrarea speciilor de acest tip într-o singură serie structural izotipică se face printr-o „tipizare ditipică de distorsiune";

— evidențierea diferențierilor dintre elementele acelorași grupe, prin intermediul fazei de tip MAs_2, comun și el majorității elementelor, care formează serii structural izotipice scurte, caracteristice pentru una sau două grupe vecine;

— semnalarea unei variații periodice a proprietăților electrice și magnetice, între caracterul semiconductor diamagnetic și metalic paramagnetic cu punctarea grupelor de tranziție. Se constată astfel că arseniurile lantanidelor, care constituie una dintre grupele de tranziție, sînt singurele specii semiconductoare și paramagnetice.

Din examinarea celor 17 tipuri de faze, a frecvenței cu care apar în fiecare grupă, a seriilor structural izotipice pe care le formează și a proprietăților lor comune, s-a ajuns la ideea delimitării unor tipuri de „faze normale" pentru fiecare grupă. Noțiunea de fază normală presupune că raportul atomic dintre componenți este în concordanță cu valențele lor (în conformitate cu daltonidele normale ale lui Hulliger) și/sau că natura legăturilor interatomice este elucidată în linii mari (extinzînd noțiunea lui Hulliger).

Cele patru tipuri de faze normale (fiecare tip fiind comun mai multor grupe) includ peste 60% din cei 131 de compuși. Caracterizarea fiecărei grupe prin fazele normale nu este infirmată de proprietățile fazelor de tip anormal.

S-a emis ipoteza că fazele anormale sînt rezultatul unor deviații de la stoichiometria fazei normale. Atomii în exces interacționează numai cu atomi identici din rețeaua fazei de tip normal.

Bibliografie

1. Gîdea, S., Protopopescu, N. și Drimer, D. Metalurgia fizică a materialelor semiconductoare, Ed. Acad. R.S.R., București, 1966.
2. Hansen, M., Constitution of Binary Alloys — Metallurgy and metallurgical enginnering series, Mc. Graw—Hall Bock Company, Inc., 1958.
3. Dorn, F. W., Klem, W. și Ichmeyer, S., Z. anorg. allgem. Chem. **309**, 1961, p. 205.
4. Baixner, L. H. Brevet S.U.A. 3082792, 1963.
5. Ono, S., Despault, J. C., Calvert, L. D. și Taylor, J. B., J. Less — Common Metals, 1970, p. 51.
6. Rundqvist, S. și Carlson, B., Acta Chem. Scand. 1968, p. 2395.
7. Saini, G. S., Calvert, L. D. și Taylor, J. B., Can. J. Chem. **42**, 1964, p. 150
8. Taylor, J. B., Calvert, L. D. și Hunt, M. R., Can J. Chem. **43**, 1965, p. 3 045.
9. Heyding, R. D. și Calvert, L. D., Can. J. Chem. **35**, 1957, p. 449 și 1205; **39**, 1961, p. 955.
10. Pless, C. M. și Heyding, R. D., Can. J. Chem. **40**, 1962, p. 590.
11. Chu, T. L., Kelm, R. W. și Shirley, S. C. Chu, J. Appl. Phys. **42**, 1971, p. 1 169
12. Willardson, R. K. și Goering, H. L., Compounds semiconductors, **1**, Reinhold Publishing Corporation, 1962, p. 184, 207, 254, 274, 288.
13. Silvey, G. A., Lyoens, V. J. și Silvestri, V. J., J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 653.
14. Khan, A., Castro, J. și Vallennilta, C., J. Cryst. Growwth, 1974, p. 222.
15. Gnutzmann, G., Dorn, F. W. și Klem, W., Z. anorg. allgem. Chem., **309**, 1961, p. 210
16. Suchet, J. P. Chemie Phisique des semiconducteurs, Dunod, Paris, 1962.
17. Yvon, K. și Boller, H., Monatsch. Chem. **103**, 1972, p. 1 643.
18. Carlson, D. și Rundqvist, S., Acta Chem. Scand. 1971, p. 1 742.
19. Charviliat, J. P. și Damien, J. B., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1973, p. 337.
20. Trzebiatowski, W., Weglowski, St. și Lukaszewicz, K., Rocz. Chem. **30**, 1956, p. 353.
21. Sirota, N. N., Vasiliev, N. A. și Govor, G. A., Phys. Status Solidi, 1971, K 43.
22. Naud, J. și Breckpot, R. C., Bull. Soc. Chem. Belg., 1971, p. 91.
23. Hulliger, F., Nature, **204**, 1964, p. 775.
24. Mooser, E. și Pearson, W. B., Progress in semiconductors, John Wiley and Sons, Inc., vol. 5, 1960, p. 103.
25. Dudkin, I. D., Vîsokotemperaturnîe Metalokeram. materiali, Akad. Nauk Ukr. S.S.S.R., Inst. Metalokeram. Spets. Splavov 1962, p. 87.
26. Hiscocks, A., Stephen, E. B., și Mullin, J. B., J. Mater. Sci., 1969, p. 962.
27. Landelli, A., Atti Aca d. Nazl. Lincei, Rund., Classe Sci. Fis. Nat. Mat., **30**, 1961, p. 201.
28. Furuseth, S. și Kjekshus, A., Acta Chem. Scand., **18**, 1964, p. 1 180.
29. Selte, K., Kjekshus, A., Jamison, W. E. și Andersen, A. F., Acta Chem. Scand., 1971, p. 1 703.
30. Selte, K. și Kjekshus, A., Acta Chem. Scand., 1973, p. 1 448.
31. Selte, K. și Kjekshus, A., Acta Chem. Scand., 1971, p. 3 277.
32. Heyding, R. D. și Despault, J. C., Can. J. Chem. **38**, 1960, p. 2 477.

* * *

FLORIN CHIRIAC

Procesele hidraulice și termice în sistemul multifazic format din picături de apă și aer

D. C. 532.5:536.7

The paper examines the hydro- and thermodynamic processes occurring as a result of the interaction between a cloud of water drops and an air drift. The first part deals with the hydrodynamics of the formation and movement of water drops achieved by means of centrifugal nozzles in an air drift. The second part concentrates on the heat and mass transfer between the drops and the air, with the adoption of the distribution of drops according to size, which is experimentally established, and in keeping with the internal structure of the drops (with and without circulation). Lastly, the author describes an automatic computation programme of hydro- and thermodynamic processes, in FORTRAN IV terms. The problem is of theoretical and practical interest specifically thanks to the use of the method of computation in keeping with the dimensioning of the systems in which these systems occur.

Sistemul multifazic format din picături de apă și aer, are o importanță deosebită în tehnică, ca urmare a aplicațiilor sale multiple în procesele de răcire, uscare, absorbție, aerare etc. Complexitatea proceselor de transfer dintre cele două faze, interdependența dintre aspectele hidro – și termodinamice la contactul celor două medii au cauzat o cunoaștere insuficientă a acestui sistem, calculul lui realizîndu-se de multe ori în cazuri particulare cu ajutorul unor relații pur empirice.

Această lucrare prezintă unele contribuții ale autorului la elaborarea unui studiu fundamental privind aspectele hidro- și termodinamice ce apar la contactul între faze; aceasta cuprinde în principal două părți:

a) studiul proceselor hidrodinamice de formare și mișcare a picăturilor de apă în aer;

b) studiul procesului de transfer de căldură și masă între picăturile de apă și aer;

În cele ce urmează vor fi prezentate unele dintre rezultatele teoretice și experimentale legate de aspectele studiului, semnalate mai sus.

I. HIDRODINAMICA FORMĂRII ȘI MIȘCĂRII PICĂTURILOR

1. Hidraulica duzelor centrifugale

Pentru pulverizarea lichidului a fost studiat, din multitudinea tipurilor de pulverizatoare, pulverizatorul sau duza centrifugală, care face parte din categoria pulverizatoarelor mecanice și care folosește energia proprie a lichidului pentru ruperea lichidului în picături. O duză centrifugală se caracterizează prin debitul de lichid pe care îl pulverizează și prin unghiul de împrăștiere sau unghiul conului de lichid pulverizat. Aceste două mărimi sînt în funcție de geometria duzei și de condițiile funcționale (presiunea apei, starea fizică a apei și a aerului etc.).

Determinarea pe cale teoretică a celor două mărimi pentru fluide ideale a fost realizată de o serie de cercetători, dintre care amintim pe A b r a m o v i c i, K l i a c i k o, T a y l o r etc.

Debitul de lichid refulat de duză este dat de relația:

$$G = \pi r_c^2 \mu \sqrt{2 p_T / \rho}, \qquad (1)$$

în care:

r_c este raza orificiului de evacuare al duzei;
μ — coeficientul de debit al duzei;
p_T — presiunea totală a lichidului;
ρ — densitatea lichidului.

Coeficientul de debit al duzei are expresia

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{\frac{A^2}{1-\varphi} + \frac{1}{\varphi^2}}}, \qquad (2)$$

unde:

A este caracteristica geometrică a duzei, care cuprinde elemente de geometrie a duzei;
φ — coeficient de umplere a secțiunii orificiului de evacuare a duzei.

Pentru unghiul mediu de împrăștiere a lichidului este cunoscută relația:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{2\mu A}{\sqrt{(1+S) - 4\mu^2 A^2}}, \qquad (3)$$

unde:

S este o mărime adimensională funcție de umplerea orificiului de evacuare a duzei.

Pentru fluidele ideale rezultă că coeficientul de debit μ și unghiul de împrăștiere α sînt în funcție de caracteristica geometrică A și ele sînt reprezentate grafic în funcție de aceasta.

În cazul fluidelor reale, ca urmare a viscozității, se obține o situație oarecum surprinzătoare, în sensul că, debitul de fluid livrat de duză crește față de cazul fluidului ideal, iar unghiul de împrăștiere se micșorează,

Au fost studiate de autorul lucrării două tipuri de duză, una utilizată frecvent în tehnica climatizării aerului și cealaltă, la răcirea apei în turnuri. Pentru aceste duze au fost construite diagrame de calcul al coeficientului de debit și al unghiului de împrăștiere, așa cum se vede în figurile 1 și 2.

Comparînd rezultatele experimentale înscrise în diagramele menționate cu rezultatele indicate pentru fluidele perfecte, reiese că diagrama teoretică de la fluidul perfect se poate utiliza la fluidul real pentru determinarea coeficienților de debit și a unghiurilor de împrăștiere, prin introducerea în diagramă a caracteristicii geometrice echivalente A_e, definite astfel:

$$A_e = \frac{A}{1 + \frac{\lambda}{2}(B^2 - A)}, \qquad (4)$$

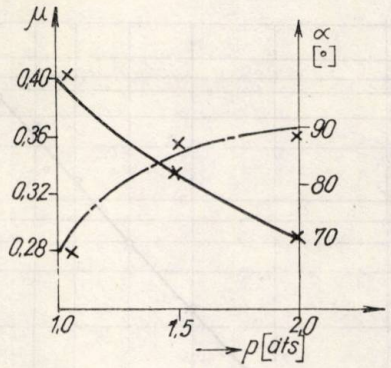


Fig. 1. Variația coeficientului de debit și a unghiului de pulverizare cu presiunea la duza centrifugală cu $A = 1{,}47$.

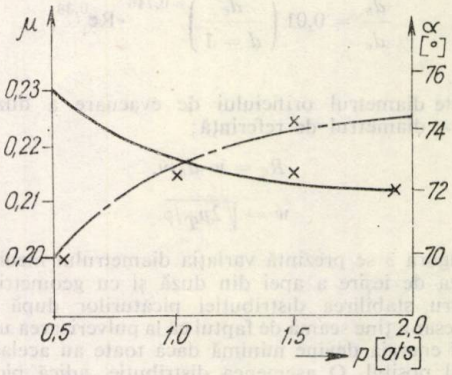


Fig. 2. Variația coeficientului de debit și a unghiului de pulverizare cu presiunea la duză centrifugală cu caracteristica geometrică $A = 3{,}14$.

în care:

A este caracteristica geometrică a duzei;
λ — coeficientul de frecare a lichidului la scurgerea prin duză;

$$B = \frac{R}{r_{in}},$$

R este distanța dintre axul orificiului de intrare a apei în duză și axul camerei de rotație;
r_{in} — raza orificiului de intrare a lichidului în duză.

Coeficientul de frecare a lichidului la scurgerea prin duză este mult mai mare decît la scurgerea prin conducte, ca urmare a mișcării de circulație ce apare în stratul-limită ce se formează la circulația apei în duză.

Pe baza experimentărilor s-a dedus:

$$\log (100\lambda) = 1{,}1 \log \mathrm{Re} - 2; \qquad \mathrm{Re} \in [225, 2000], \quad (5)$$

unde:

$$\mathrm{Re} = \frac{V_{in} \cdot d_{in}}{\nu};$$

V_{in} — viteza lichidului în orificiul de intrare în duză;
d_{in} — diametrul orificiului de intrare în duză.

2. Formarea picăturilor, dimensiunile și distribuția lor după mărime

Lichidul refulat de duză are forma de peliculă ce își pierde stabilitatea și se rupe în picături.

Analiza teoretică și experimentală a peliculei scoate în evidență periodicitatea conturului peliculei. Locul de rupere a peliculei depinde de viteza de scurgere a lichidului, de caracteristicile fizice ale lichidului și gazului în care are loc refularea lichidului, exprimate cantitativ prin criteriul Weber, definit astfel:

$$W_e = \rho \frac{V_{to}^2 \cdot \delta_0}{2\sigma}, \quad (6)$$

unde:

ρ este densitatea lichidului;
V_{to} — viteza tangențială a peliculei la ieșirea din duză;
δ_0 — grosimea peliculei la ieșirea din duză;
σ — coeficientul tensiunii superficiale.

La valori mici ale criteriului Weber, pelicula are forma unei bule care se rupe departe de orificiul scurgerii din duză; cu creșterea lui We locul de rupere se apropie de duză și jetul are formă de „lalea"; la o creștere și mai mare a lui We, locul de rupere se apropie și mai mult de duză, lichidul formînd un nor de picături fără a fi guvernat aparent de o legitate.

Problema ruperii peliculei de lichid în mediul gazos este privită ca o problemă de instabilitate a geometriei de mișcare, de apariția și dezvoltarea de unde capilare distribuite pe suprafața peliculei. Ruperea este produsă de undele care au cea mai rapidă creștere a amplitudinii în timp.

Tratarea teoretică a acestei probleme a preocupat o serie de savanți, dintre care citățm pe Rayleigh, Nils Bohr, Sommerfeld etc. Studierea stabilității și ruperii peliculei, a jeturilor și a picăturilor se face, în general, pe baza folosirii metodei micilor perturbații, cu determinarea în final a diametrului picăturilor formate. O tratare suficient de completă a acestei probleme se găsește în lucrarea [5].

Pentru calculul dimensiunilor picăturilor sînt propuse diverse metode în literatură. Una dintre acestea constă în admiterea a două ipoteze:

1) diametrul maxim al picăturilor se stabilește pe baza legii de stabilitate a jetului;

2) picăturile mici apar pe baza legilor statistice.

Folosind aceste ipoteze, Trösch stabilește relații de calcul pentru diametrul maxim al picăturilor și pentru distribuția picăturilor după mărime, relații corectate de către Rinkes și Fahrni. Relații similare au stabilit și Mugele, Lewis etc. Neajunsul acestor relații constă în aceea că în relații apar constante ce depind de tipul pulverizatorului și condițiile de experimentare.

Pentru pulverizarea apei în aer s-a ales calea stabilirii unei relații de calcul pentru un diametru mediu al picăturilor. S-a ales drept diametru mediu, diametrul Sauter, definit astfel:

$$d_s = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}, \quad (7)$$

în care:

d_i este diametrul mediu al unei clase de picături;
n_i — numărul picăturilor de diametru d_i.

Pentru stabilirea experimentală a mărimii și distribuției picăturilor a fost folosită metoda captării și analizei picăturilor.

Au fost captate picăturile într-un amestec de vaselină și ulei de transformator în raportul 1:3, amestec ce are proprietatea de a păstra timp îndelungat picăturile și forma lor și a reduce fenomenul de difuziune și evaporare a lor. Picăturile captate au fost analizate cu ajutorul unui microscop cu putere de mărire mică.

Au fost realizate și fotografii ale norului de picături la diverse presiuni de pulverizare și diverse înălțimi de captare.

Din considerente teoretice și experimentale s-a dedus o relație de calcul pentru diametrul mediu Sauter. În cazul particular studiat, în care tensiunea superficială și densitățile gazului și lichidului se pot considera constante, finețea de pulverizare depinde în principal de viteza de scurgere a apei din duză și de geometria duzei.

Forma ecuației criteriale este:

$$\frac{d_s}{d_c} = 0{,}01 \left(\frac{d_c}{d=1} \right)^{-0{,}746} \cdot \mathrm{Re}^{0{,}36}, \qquad (8)$$

unde:

d_c este diametrul orificiului de evacuare a duzei:
$d = 1$ — diametrul de referință;

$$R_e = w \cdot d_c / \nu,$$

$$w = \sqrt{2p_T/\rho}. \qquad (9)$$

În figura 3 se prezintă variația diametrului mediu Sauter cu viteza de ieșire a apei din duză și cu geometria duzei.

Pentru stabilirea distribuției picăturilor după mărime, este necesar a ține seamă de faptul că la pulverizarea unei mase de fluid energia devine minimă dacă toate au același volum maximal posibil. O asemenea distribuție, adică picături de același diametru, nu se observă în procesul de pulverizare.

În urma unui schimb neordonat de energie între picături, picături extrem de mici și extrem de mari apar în număr foarte mic.

Picăturile le considerăm sferice și este suficient a cerceta numai distribuția picăturilor după volum.

Cercetarea experimentală efectuată a stabilit drept lege de distribuție a picăturilor legea lui Rosin-Rammler-Sperling, care se exprimă în acest caz prin relația:

$$G_i = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_i}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{4}\right) d_s} \right)^4 \right], \qquad (10)$$

unde:

G_i este funcția de repartiție sau curba-sumă a volumului picăturilor;
d_i — diametrul clasei de picături;
$\Gamma\left(1 - \frac{1}{4}\right)$ — funcția Euler de speța a II-a;
d_s — diametrul mediu Sauter.

Se folosește uzual în locul lui G_i funcția:

$$R_i = 1 - G_i = \exp\left[-\left(\frac{\mathrm{d}_i}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{4}\right) d_s} \right)^4 \right]. \qquad (11)$$

În figura 4 se prezintă distribuția picăturilor după volum

3. Mișcarea picăturilor

La mișcarea picăturilor de apă în aer se admit următoarele ipoteze:

1) se consideră un coeficient de rezistență c_w variabil în timpul mișcării picăturii, ca urmare a faptului că variația vitezei este foarte mare;

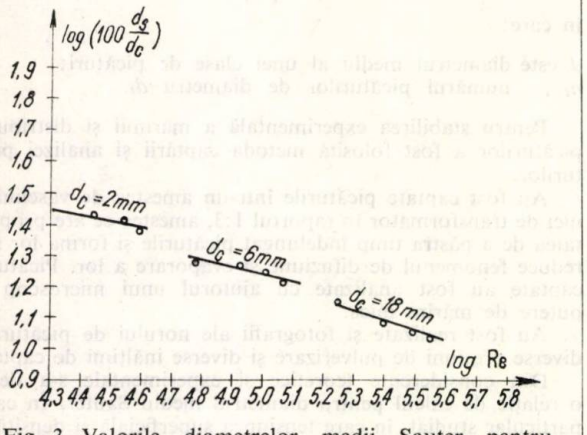


Fig. 3. Valorile diametrelor medii Sauter pentru diverse geometrii de duze și regimuri de scurgere.

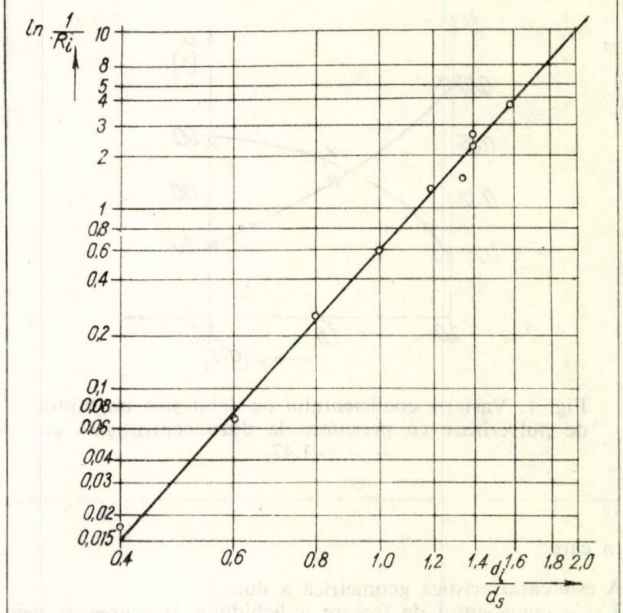


Fig. 4. Distribuția picăturilor de tipul Rosin-Rammler-Sperling.

2) se consideră că picăturile nu se ciocnesc și deci, distanțele parcurse de picături în nor ar fi egale cu cele parcurse de picăturile individuale;

3) se consideră că picăturile sînt sfere solide.

Ultima ipoteză are o însemnătate deosebită atît asupra mișcării picăturilor, cît și asupra procesului de transfer de căldură și de masă între picături și aer.

Este cunoscut faptul că pentru studierea rezultatelor hidrodinamice la mișcarea unei picături de apă în aer a fost folosită o serie de concluzii de la mișcarea bulelor de aer în apă, avînd în vedere analogia dintre cele două fenomene. Despre această analogie vorbesc Pandtl, Haberman și Morton, Grassmann etc. Cele patru domenii ale mișcării bulelor de aer în apă, definite de Peebles și Garber, se întîlnesc și la mișcarea picăturilor de apă în aer. Corespunzător acestei teorii în cazul picăturilor foarte mici și al mișcării lente, vîscoase, picăturile se comportă ca sfere solide. Acesta este domeniul guvernat de legea Stokes, pentru care domeniu $\mathrm{Re} < 2$.

Cu creșterea dimensiunilor și a vitezei de mișcare intrăm într-un domeniu, în care, pentru mișcarea picăturilor, trebuie luate în considerație forțele inerțiale. Pentru acest domeniu mișcarea picăturilor duce la apariția unei circulații în interiorul picăturilor. Această circulație în bulele de gaz a fost studiată de către Rybczynski și Hadamard, Boussinesq, Bond și Newton etc. Circulația interioară apare ca urmare a acțiunii forțelor de forfecare de la suprafața picăturii sau bulei de gaz. Bond și Newton stabilesc și un diametru critic la care circulația în picătură este totală, pe baza egalității forței superficiale de forfecare cu forța tensiunii superficiale.

În cazul circulației interioare în picături, ca urmare a deplasării suprafeței de separare dintre picături și aer, coeficientul de rezistență la mișcare este mult mai mic decît la mișcarea sferei solide în aceleași condiții. Se apreciază că la picătura cu circulația interioară, viteza transferului superficial de căldură și a transferului de masă este de aproximativ două ori mai mare decît la cea fără circulația interioară.

O serie de cercetări, dintre care amintim pe Linton și Sutherland, Schlechter și Farley, susțin că încetarea circulației la anumite diametre este cauzată de contaminarea suprafeței picăturii.

Dimensiunile și viteza de deplasare a picăturilor studiate se încadrează în domeniul al II-lea de mișcare a picăturilor, prezentat.

Datorită faptului că coeficientul dinamic de viscozitate a apei este mult mai mare decît cel al aerului și avînd în vedere că apa utilizată în industrie nu poate fi distilată, se poate

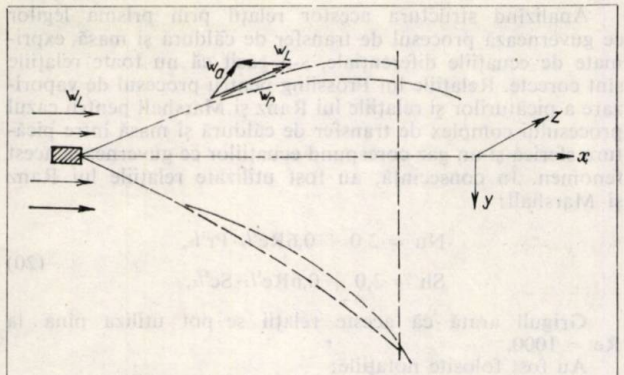


Fig. 5. Schema jetului de apă pulverizată orizontal, în echicurent cu aerul.

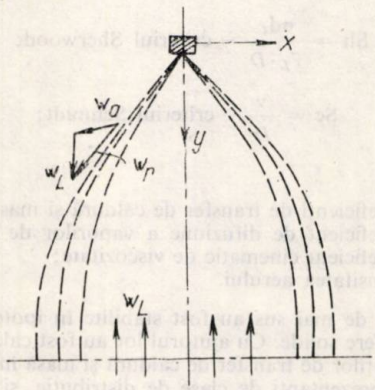


Fig. 6. Schema jetului de apă pulverizată în jos, în contracurent cu aerul.

considera cu toată certitudinea că picăturile le putem considera sfere solide, fără circulație interioară.

În domeniile III și IV, picăturile au dimensiuni și încep să sufere deformații. Picăturile ce se formează în procesele de pulverizare studiate nu se încadrează în aceste domenii.

Pe baza prelucrării unui însemnat număr de experiențe ale diverșilor cercetători, verificate parțial de către autori au fost admise următoarele relații de calcul al coeficientului de rezistență hidrodinamică:

$$c_w = \frac{21}{\mathrm{Re}}, \qquad \mathrm{Re} < 2, \tag{12}$$

$$c_w = \frac{24}{\mathrm{Re}}(1 + 0{,}15\mathrm{Re}^{0{,}687}); \qquad \mathrm{Re} \in [2{,}800], \tag{13}$$

$$c_w = 0{,}4566 + 4{,}17 \cdot 10^{-3}\mathrm{Re}; \qquad \mathrm{Re} \in [800{,}1400], \tag{14}$$

$$c_w = 0{,}51; \qquad \mathrm{Re} \in (1400{,}2000). \tag{15}$$

Acești coeficienți de rezistență hidrodinamică se folosesc în calculul traiectoriilor picăturilor pentru cele două cazuri de pulverizare prezentate în figurile 5 și 6. Aerul circulă în contra — și echicurent cu jetul de picături.

Pentru determinarea cîmpului de viteze și a traiectoriilor picăturilor trebuie integrat sistemul de ecuații:

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = g_x - c_w \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{d_i} \cdot \frac{\rho_a}{\rho_w} w_r w_x,$$

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2} = g_y - c_w \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{d_i} \cdot \frac{\rho_a}{\rho_w} w_r w_y, \tag{16}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2} = g_z - c_w \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{d_i} \cdot \frac{\rho_a}{\rho_w} w_r w_z.$$

Condițiile inițiale sînt:

$$t = 0: \begin{cases} w_x = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = w_{x_0}; & w_y = \dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = w_{y_0}; \\ x = 0; & y = 0; \end{cases} \tag{17}$$

$$t = 0: \begin{cases} w_z = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = w_{z_0}; \\ z = 0. \end{cases}$$

Mărimile din aceste ecuații au semnificația:

$$w_r = \sqrt{w_x^2 + w_y^2 + w_z^2}, \tag{18}$$

$$w_r = w_a - w_L,$$

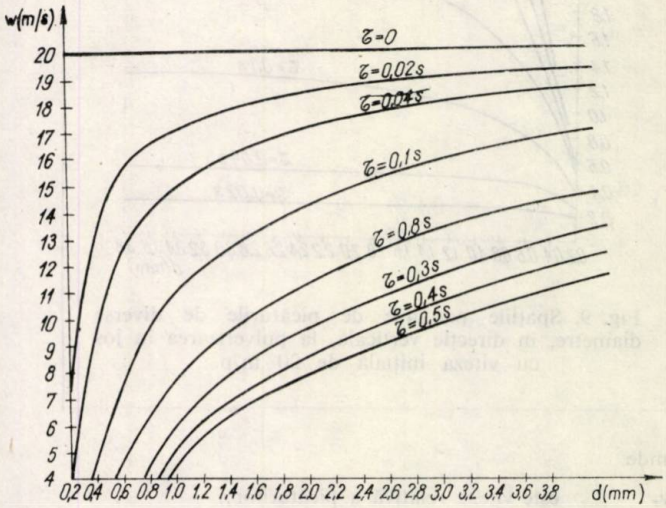


Fig. 7. Variația vitezei relative a picăturilor de diverse diametre cu timpul, la pulverizarea verticală.

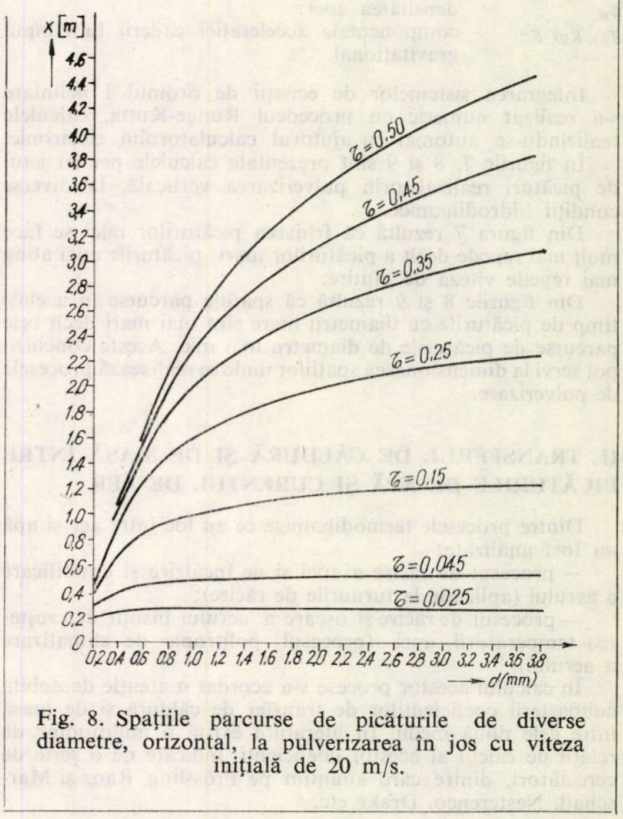


Fig. 8. Spațiile parcurse de picăturile de diverse diametre, orizontal, la pulverizarea în jos cu viteza inițială de 20 m/s.

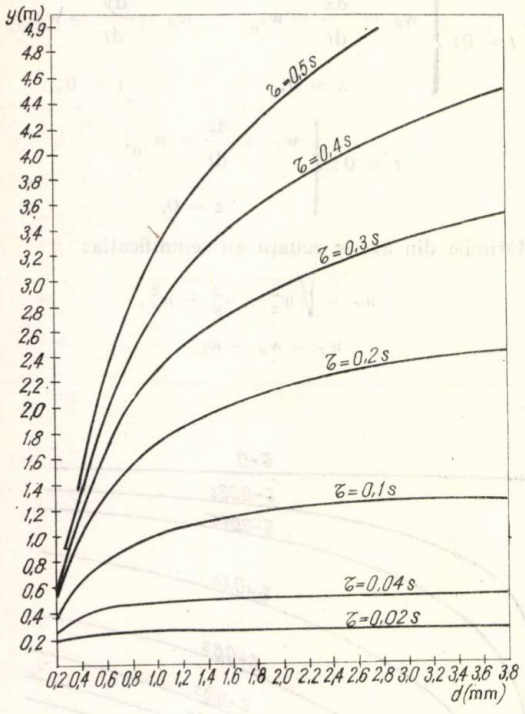


Fig. 9. Spaţiile parcurse de picăturile de diverse diametre, în direcţie verticală, la pulverizarea în jos cu viteza iniţială de 20 m/p.

unde

w_r este viteza relativă a picăturilor;
w_a — viteza absolută a picăturilor;
w_L — viteza aerului;
ρ_a — densitatea aerului;
ρ_w — densitatea apei;
g_x, g_y, g_z — componentele acceleraţiei căderii în cîmpul gravitaţional.

Integrarea sistemelor de ecuaţii de ordinul I neliniare s-a realizat numeric cu procedeul Runge-Kutta, calculele realizîndu-se automat cu ajutorul calculatorului electronic.

În figurile 7, 8 şi 9 sînt prezentate calculele pentru jetul de picături realizat prin pulverizarea verticală, la diverse condiţii hidrodinamice.

Din figura 7 rezultă că frînarea picăturilor mici se face mult mai repede decît a picăturilor mari; picăturile mici ating mai repede viteza de plutire.

Din figurile 8 şi 9 rezultă că spaţiile parcurse în acelaşi timp de picăturile cu diametru mare sînt mai mari decît cele parcurse de picăturile de diametru mai mic. Aceste concluzii pot servi la dimensionarea spaţiilor unde se realizează procesele de pulverizare.

II. TRANSFERUL DE CĂLDURĂ ŞI DE MASĂ ÎNTRE PICĂTURILE DE APĂ ŞI CURENTUL DE AER

Dintre procesele termodinamice ce au loc între aer şi apă au fost analizate:

— procesul de răcire a apei şi de încălzire şi umidificare a aerului (aplicaţie la turnurile de răcire);

— procesul de răcire şi uscare a aerului însoţit de creşterea temperaturii apei (procesul politropic de climatizare a aerului).

În calculul acestor procese s-a acordat o atenţie deosebită cunoaşterii coeficienţilor de transfer de căldură şi de masă între cele două medii. În literatură există o multitudine de relaţii de calcul al acestor coeficienţi, indicate de o serie de cercetători, dintre care amintim pe Frössling, Ranz şi Marschall, Nesterenco, Drake etc.

Analizînd structura acestor relaţii prin prisma legilor ce guvernează procesul de transfer de căldură şi masă, exprimate de ecuaţiile diferenţiale, s-a găsit că nu toate relaţiile sînt corecte. Relaţiile lui Frössling pentru procesul de vaporizare a picăturilor şi relaţiile lui Ranz şi Marshall pentru cazul procesului complex de transfer de căldură şi masă între picătura sferică şi un gaz corespund ecuaţiilor ce guvernează acest fenomen. În consecinţă, au fost utilizate relaţiile lui Ranz şi Marshall:

$$\begin{aligned} \mathrm{Nu} &= 2{,}0 + 0{,}6\mathrm{Re}^{1/2}\cdot\mathrm{Pr}^{1/3}, \\ \mathrm{Sh} &= 2{,}0 + 0{,}6\mathrm{Re}^{1/2}\cdot\mathrm{Sc}^{1/3}. \end{aligned} \tag{20}$$

Grigull arată că aceste relaţii se pot utiliza pînă la Re = 1000.

Au fost folosite notaţiile:

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d_i}{\lambda} \text{ — criteriul Nusslet;}$$

$$\mathrm{Sh} = \frac{\sigma d_i}{\rho_L \cdot D} \text{ — criteriul Sherwood;}$$

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu}{D} \text{ — criteriul Schmidt;}$$

unde:

α, σ sînt coeficienţi de transfer de căldură şi masă;
D — coeficient de difuziune a vaporilor de apă în aer;
ν — coeficient cinematic de viscozitate;
ρ_L — densitatea aerului.

Relaţiile de mai sus au fost stabilite în ipoteza că picăturile sînt sfere solide. Cu ajutorul lor au fost calculate valori ale coeficienţilor de transfer de căldură şi masă între diversele picături, reprezentanţi de clase de distribuţie, şi aer. Aceste valori au fost comparate cu cele obţinute prin utilizarea relaţiei aproximative a lui Lewis, scrisă mai jos şi utilizată frecvent la calculul proceselor termice ce au loc la contactul apă-aer.

Relaţia lui Lewis este:

$$\frac{\alpha}{\sigma c_{pum}} = 1, \tag{21}$$

unde:

c_{pum} este căldura specifică a aerului umed.

Această ultimă relaţie de calcul dă valori ale coeficienţilor de transfer de căldură şi masă ce diferă faţă de valorile corecte, calculate cu relaţia lui Ranz şi Marshall, cu procente de pînă la 15%; abaterile acestea sînt cele mai mari la picăturile fine ce apar în număr însemnat în procesele de pulverizare studiate.

Coeficienţii de transfer stabiliţi se utilizează la calculul variaţiei temperaturii picăturilor de apă şi a stării aerului. Calculul se face în ipoteza picăturii fără circulaţie interioară şi cu circulaţie interioară.

1. Calculul variaţiei temperaturii picăturilor în ipoteza că sînt sfere solide

În acest caz, temperatura picăturii variază în timp şi după rază. Pentru calculul cîmpului de temperaturi se integrează ecuaţia căldurii pentru sfera cu simetrie centrală:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right) \tag{22}$$

Condiţiile de unicitate în care integrăm ecuaţia, stabilesc temperatura picăturii de apă la timpul iniţial şi schimbul superficial de căldură la frontiera picăturii. Vom scrie condiţiile de unicitate corespunzătoare răcirii picăturii de apă şi încălzirii şi umidificării aerului.

Condiţiile de unicitate sînt:

$$\begin{aligned} & t(r,\ \tau)\,|_{\tau=0} = t_0, \\ & -\lambda_w \frac{\partial t}{\partial r}\bigg|_{r+R} = \alpha(t - \Theta_L)\bigg|_{r=R} + \sigma b(x'' - x_L)\bigg|_{r=R}. \end{aligned} \tag{23}$$

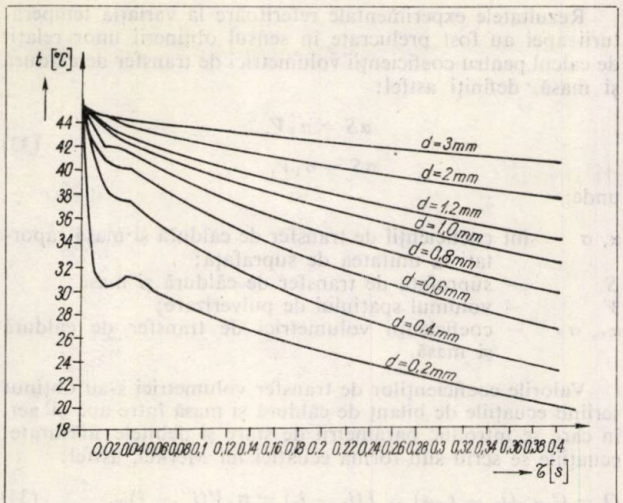


Fig. 10. Variația temperaturii picăturilor de apă la contactul cu aerul, valorile inițiale fiind: $t_1 = 45°C$; $t = 16°C$; $w = $ im/s; $p = $ lats. Picăturile se consideră sfere solide.

unde:

t este temperatura picăturii de apă;
Θ_L — temperatura aerului;
$x_L x''$ — conținutul de umiditate a aerului departe de picătură și la suprafața picăturii;
b — căldura latentă de vaporizare;
r — raza variabilă a sferei picăturii;
R — raza exterioară a picăturii;
τ — timp.

Schimbul superficial de căldură și masă între picătură și aer este variabil în timp, ca urmare a variației în timp a coeficienților de transfer superficial de căldură și masă, a temperaturilor apei și aerului și a conținutului de umiditate a aerului.

Temperatura și conținutul de umiditate ale aerului variază în timp după următoarele legi exponențiale stabilite experimental:

$$\Theta_L = \Theta_{L0} e^{-\mu_1 \tau}, \qquad X_L = X_{L0} e^{-\mu_2 \tau}, \tag{24}$$

unde:

Θ_{L0}, X_{L0} reprezintă temperatura și conținutul de umiditate inițiale ale aerului;
μ_1, μ_2 — vitezele de variație a temperaturii și umidității aerului.

Integrarea ecuației în condițiile date de unicitate se realizează numeric, aproximînd ecuația diferențială printr-o ecuație algebrică simplă cu diferențe finite.

Avem ecuația cu diferențe finite:

$$\frac{t_{i,\,k+1} - t_{i,\,k}}{l} = a\,\frac{t_{i-1,\,k-2} t_{i,\,k} + t_{i+1,\,k}}{2h} + \frac{2a}{r_i}\,\frac{t_{i+1,\,k} - t_{i-1,\,k}}{2h}. \tag{25}$$

Condițiile de unicitate se vor scrie:

$$t(0,\, r_i) = t_0 \text{ (temperatura inițială a picăturii);} \tag{26}$$

$$t_{0,\,k+1} \frac{t_{0,\,k} + \dfrac{6al}{h^2} \cdot t_{1,\,k+1}}{1 + \dfrac{6al}{h^2}} \text{ (temperatura în centrul picăturii);} \tag{27}$$

$$-\lambda_w \frac{t_{N,\,k} - t_{N-1,\,k}}{h} = \alpha \left[t_{N,\,k} - \Theta_{L_0} e^{-\mu_1 lk} \right] + b\sigma \left[x'' - x_{k_0} e^{-\mu_2 lk} \right] \text{ (condiția de schimb superficial).} \tag{28}$$

În aceste relații au fost introduși pentru rază și timp pașii h și l definiți astfel:

$$h = \frac{R}{M}; \qquad l = \frac{T}{N}; \qquad r_i = ih (i = 1, 2, 3, \ldots m - 1), \tag{29}$$

unde:

M, N reprezintă numărul total de pași pentru spațiu și timp.

Condițiile de stabilitate a ecuației (25) sînt:

$$l \leqslant \frac{1}{2} \cdot \frac{h^2}{a}. \tag{30}$$

Calculul a fost făcut cu ajutorul calculatorului electronic, utilizîndu-se limbajul automat FORTRAN IV.

În diagrama din figura 10 se prezintă rezultatele obținute într-un caz particular de funcționare. Pentru fiecare timp s-a făcut o mediere a temperaturii picăturii după rază.

Din analiza acestor rezultate reiese faptul că picăturile mici au viteze mai mari de scădere a temperaturii, decît picăturile mari; picăturile mici se apropie mult mai repede de limita teoretică de răcire (temperatura aerului după termometrul umed).

Concluzia ce se desprinde este aceea că, în cazul în care dorim să obținem un efect mare de răcire a apei (în turnuri de răcire), se impune o pulverizare fină a apei, care are însă; dezavantajul unui cost mai mare de exploatare, pierderi mai mari de apă prin antrenarea de aer și secțiuni mai mari de irigare.

2. Calculul variației temperaturii picăturilor în ipoteza că sînt cu circulație interioară

În acest caz se consideră că la fiecare moment temperatura picăturii este uniformă și este egală cu temperatura superficială.

Ecuația diferențială corespunzătoare aceluiași proces de răcire a apei și încălzire și umidificare a aerului este:

$$\frac{dt}{d\tau} = [\alpha(t - \Theta_L) + \sigma b(x'' - x_L)] \frac{6}{\rho_w \cdot d_i}. \tag{31}$$

Condițiile inițiale sînt:

$\tau = 0$: $t = t_0$; $\Theta_L = \Theta_{L0}$; $x_L = x_{L0}$; $x'' = x''_0$.

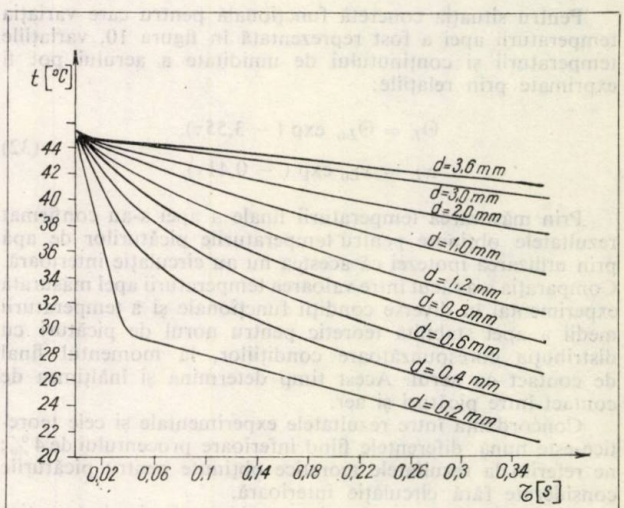


Fig. 11. Variația temperaturii superficiale a picăturilor de apă în contact cu aerul, în condițiile următoare: $t_1 = 45°C$; $l_{um} = 16°C$; $w_o = 1$ m/s; $P = $ lats.

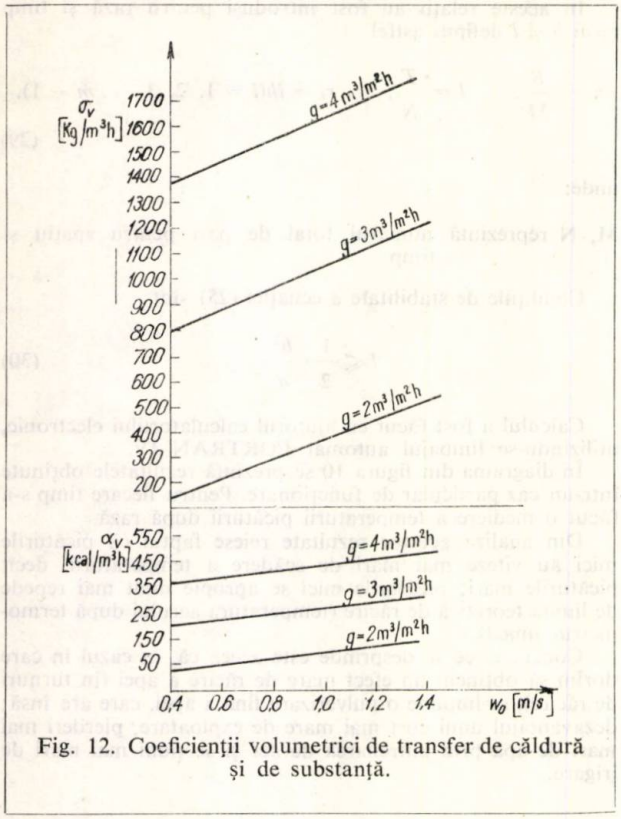


Fig. 12. Coeficienţii volumetrici de transfer de căldură şi de substanţă.

Ecuaţia a fost integrată numeric. Rezultatele calculelor, în aceleaşi condiţii particulare reprezentate în figura 10, obţinute cu ecuaţia (31), sînt reprezentate în diagrama din figura 11.

Din compararea rezultatelor obţinute pentru temperaturile picăturilor în cele două ipoteze de calcul reiese că diferenţele între ele sînt cuprinse între 1,5% pînă la 6%, în sensul că la picătura cu circulaţie interioară viteza de variaţie a temperaturii este mai mare.

Diferenţe mari apar în perioada de răcire a picăturilor foarte mici.

Rezultatele teoretice au fost verificate experimental. Prin experimentare s-au stabilit legile de variaţie în timp a temperaturii şi conţinutului de umiditate, Θ_L şi x_L, precum şi valoarea temperaturii apei pentru diverse condiţii funcţionale.

Pentru situaţia concretă funcţională pentru care variaţia temperaturii apei a fost reprezentată în figura 10, variaţiile temperaturii şi conţinutului de umiditate a aerului pot fi exprimate prin relaţiile:

$$\Theta_L = \Theta_{L0} \exp(-3{,}55\tau),$$
$$x_L = x_{L0} \exp(-0{,}41\tau). \tag{32}$$

Prin măsurarea temperaturii finale a apei s-au confirmat rezultatele obţinute pentru temperaturile picăturilor de apă prin utilizarea ipotezei că acestea nu au circulaţie interioară. Comparaţia s-a făcut între valoarea temperaturii apei măsurată experimental în diverse condiţii funcţionale şi a temperaturii medii a apei stabilită teoretic pentru norul de picături cu distribuţia corespunzătoare condiţiilor, la momentul final de contact cu aerul. Acest timp determină şi înălţimea de contact între picături şi aer.

Concordanţa între rezultatele experimentale şi cele teoretice este bună, diferenţele fiind inferioare procentului de 4%; ne referim la rezultatele teoretice obţinute pentru picăturile considerate fără circulaţie interioară.

Diferenţele între rezultatele experimentale şi cele teoretice obţinute pentru picătura cu circulaţie interioară sînt superioare procentului de 4%, atingînd chiar 10%.

În modul acesta s-a verificat fenomenologic prin experimentare valabilitatea ipotezelor de calcul.

Rezultatele experimentale referitoare la variaţia temperaturii apei au fost prelucrate în sensul obţinerii unor relaţii de calcul pentru coeficienţii volumetrici de transfer de căldură şi masă, definiţi astfel:

$$\alpha S = \alpha_v V,$$
$$\sigma S = \sigma_v V, \tag{33}$$

unde:

α, σ sînt coeficienţii de transfer de căldură şi masă raportaţi la unitatea de suprafaţă;
S — suprafaţă de transfer de căldură şi masă;
V — volumul spaţiului de pulverizare;
α_v, σ_v — coeficienţii volumetrici de transfer de căldură şi masă.

Valorile coeficienţilor de transfer volumetrici s-au obţinut scriind ecuaţiile de bilanţ de căldură şi masă între apă şi aer, în care se introduc parametrii de stare şi debitele măsurate; ecuaţiile se scriu sub forma ecuaţiei lui Merkel, astfel:

$$Q = G_w c_w (t_0 - t_{wm}) = L(i_1 - i_2) = \sigma_v V(i'' - i)_m, \tag{34}$$

în care:

G_w este debitul de apă ce se pulverizează;
t_0, t_{wm} — temperaturile apei la intrarea şi ieşirea din spaţiul de pulverizare pe care le măsurăm;
L — debitul de aer ce circulă prin spaţiul de pulverizare pe care îl măsurăm;
i_1, i_2 — entalpiile aerului la intrarea şi ieşirea din spaţiul de pulverizare, stabilite prin măsurarea stării aerului;
$(i' - i)_m$ — diferenţa medie de entalpie între apă şi aer, stabilite cu ajutorul parametrilor de stare măsuraţi.

Din ecuaţia (34) se determină σ_v şi cu ecuaţia lui Lewis, care a fost utilizată la scrierea ecuaţiei lui Merkel, se determină α_v.

$$\frac{\alpha_v}{\sigma_v \cdot c_p} = 1. \tag{35}$$

În diagrama din figura 12 se prezintă aceşti coeficienţi volumetrici stabiliţi experimental.

Cu ajutorul metodei teoretice de calcul prezentate, se poate dimensiona orice ansamblu tehnic unde există sistemul multifazic format din picături de apă şi aer, ca orice schimbător de suprafaţă. În acest sens, metoda de calcul pe scurt se prezintă după cum urmează.

Se porneşte, pentru un sistem în care se răceşte apa în contact cu aerul, de la relaţia:

$$Q = (\alpha \Delta t_m + \sigma b \Delta x_m) S, \tag{36}$$

în care:

Q este fluxul de căldură cedat de apă aerului:

$$\Delta t_m = \frac{(t_1 - \Theta_{L2}) - (t_2 - \Theta_{L1})}{2{,}3 \log \dfrac{t_1 - \Theta_{L2}}{t_2 - \Theta_{L1}}}, \tag{37}$$

$$\Delta x_m = \frac{(x_1'' - x_{L2}) - (x_2'' - x_{L2})}{2{,}3 \log \dfrac{x_1'' - x_{L2}}{x_2'' - x_{L1}}}. \tag{38}$$

Semnificaţia mărimilor din relaţii a fost explicată în capitolele precedente.

Ne propunem să determinăm suprafaţa „S" de transfer de căldură şi masă între picături şi aer, deci suprafaţa picăturilor.

Dintr-o serie de relaţii de bilanţ şi cu ajutorul tabelelor şi diagramelor se pot calcula diferenţele medii de temperatură Δt_m şi umiditate Δx_m.

Trebuie calculaţi în continuare coeficienţii de transfer de căldură şi masă α şi σ. Mersul acestui calcul este următorul:

— se aleg duzele de pulverizare şi presiunea apei;
— se determină diametrul mediu Sauter;

— cunoscînd debitul de apă ce se pulverizează și diametrul Sauter, se calculează suprafața S;

— se calculează numărul de duze pentru pulverizarea apei; calculînd în prealabil suprafața picăturilor realizate de o duză;

— se calculează viteza inițială a picăturilor și cunoscînd parametrii inițiali de stare ai apei și aerului, se calculează variația vitezei picăturilor, traiectoriile lor, coeficienții de transfer de căldură și masă la diverși timpi;

— cunoscînd funcția de distribuție a picăturilor, se determină valorile medii ale coeficienților de transfer;

— se aleg, corespunzător valorilor finale ale coeficienților de transfer, temperaturile și umiditățile finale ale picăturilor de diverse diametre cu care se calculează Δt_m și Δx_m;

— se introduc valorile coeficienților medii de transfer și valorile Δt_m, Δc_m în ecuația (36) și dacă este verificată, valorile sînt bine alese; în caz contrar calculul se reia.

Mersul concret al calculatorului se poate urmări în lucrarea [1]. Calculul prezentat pare laborios, dar el se simplifică prin automatizarea calculelor.

III. PROGRAMAREA CALCULATORULUI ELECTRONIC PENTRU EFECTUAREA CALCULELOR HIDRO-ȘI TERMODINAMICE

Complexitatea și volumul mare al calculelor au necesitat utilizarea calculatorului electronic. Programarea acestuia s-a făcut în limbajul automat FORTRAN IV.

Programul cuprinde un program principal și patru subprograme.

În programul principal sînt cuprinse instrucțiunile de citire a datelor, se integrează sistemul de ecuații diferențiale pentru calculul cîmpului de viteze și traiectoriile picăturilor de diverse dimensiuni, se calculează temperatura picăturilor fără circulație interioară și temperatura superficială a picăturilor cu circulație interioară, se calculează temperatura medie a picăturilor și sînt cuprinse instrucțiunile de scriere a rezultatelor.

Subprogramele sînt:

— pentru calculul coeficientului de rezistență hidrodinamică;

— pentru calculul membrilor drepți ai sistemului de ecuații diferențiale pentru mișcarea picăturilor;

— pentru calculul membrilor drepți din ecuația transferului de căldură la picătura cu circulație interioară.

IV. CONCLUZII

În lucrare se prezintă o metodă originală de calcul al proceselor hidro- și termodinamice care au loc la contactul dintre un nor de picături de apă și aer. Se analizează procesul de formare și mișcare a picăturilor realizate cu ajutorul duzelor centrifugale de pulverizare. În această parte se acordă o importanță deosebită analizei microstructurii picăturilor, precizîndu-se că, în condiții industriale de funcționare, la procesele de pulverizare întîlnite în tehnica răcirii, uscării, absorbției etc., picăturile se pot considera sfere solide fără circulație interioară. Pe baza acestei ipoteze se adoptă relațiile de calcul pentru coeficienții de rezistență hidrodinamică la mișcarea picăturilor în aer și se calculează traiectoriile picăturilor.

Pentru distribuția picăturilor după mărime se stabilește o distribuție Rosin-Rammler-Sperling.

În partea a doua a lucrării se analizează transferul de căldură și de masă între picături și aer în cele două ipoteze, picături fără circulație interioară și cu circulație interioară, ultima ipoteză de calcul fiind utilizată, în exclusivitate, în practica de calcul a acestor procese. Se scoate în evidență faptul că rezultatele obținute diferă în cele două ipoteze și că eroarea ce se face în prezent prin utilizarea ipotezei de picătura cu circulație este însemnată și impune utilizarea în calcul a modelului de picătură fără circulație interioară.

Ecuațiile de mișcare și de transfer de căldură și masă se integrează în condiții complexe neliniare, utilizîndu-se metode numerice și calculatorul electronic.

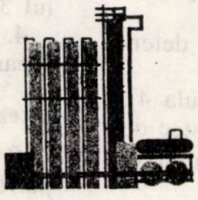
Rezultatele calculelor se reprezintă în diagrame pentru unele cazuri particulare funcționale.

Ipotezele și rezultatele teoretice de calcul au fost verificate și experimentate în lucrare, prezentîndu-se modelul de experimentare și rezultatele obținute cu acesta.

În finalul lucrării se prezintă modul de aplicare a considerentelor hidro- și termodinamice prezentate la dimensionarea unui aparat tehnic în care apare sistemul multifazic format din picături de apă și aer, aparatul putînd fi dimensionat ca orice schimbător de căldură pe suprafață.

Bibliografie

1. Chiriac, Fl. Asupra proceselor hidraulice și termice în sistemul bifazic apă-aer. Teză de doctorat, București, mart. 1973.
2. Chiriac, Fl. Consideration about heat and mass transfer between water as drops and air, Congresul al XIII-lea al frigului, Washington, 1971.
3. Buzzard, J. L., Nedderman, R. M. Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 1577.
4. Frossling, N. Gerl. Beitr. Geophys., **52**, nr. **12**, 1938, p. 170.
5. Kliaciko, L. A. ș.a. Raspîlivanie jidkostei Izd. Mașin, Moskva, 1967.
6. Ranz, W. E., Marshall, W. R. Chem. Eng. Progr., 1952, p. 141—146, 173—180.
7. Saulicv, V. K. Integrirovanie uravnenii parab. tipa metodam setok, Gos. izd. fiziko-mat. liter., Moskva, 1960.
8. Trosch, H. A. Chem. Eng. Techn., **26**, 1954, p. 311.
9. Vitman, L. A. ș.a. Raspîlivanie jidkostei forsunkami, Gosenerg., Moskva, 1962.



VIRGIL PAMFIL

Calculul echilibrului lichid — vapori cu un minicalculator programabil

D.C. 541.123.2

It is a fact that for a surprisingly large group of problems we do not need a large computer installation: the engineer can have perfectly adequate solutions within minutes while at his desk. As an example the author provides the computation of the liquid — vapour equilibrium.

Determinarea compoziției vaporilor și a lichidului în cazul unui sistem bifazic multicomponent și a cantității de vapori și de lichid în echilibru de faze constituie o secvență de calcul întîlnită în ingineria chimică ori de cîte ori vapori multicomponenți trec printr-un condensator parțial, sau un amestec lichid trece printr-un fierbător sau este depresurizat, în procesele de distilare, stripare etc.

Calculul se bazează pe relația:

$$L_i = \frac{N_i}{K_i\,(V/L) + 1} \tag{1}$$

unde K_i, L_i și N_i reprezintă constanta de echilibru, fracția molară în lichid și, respectiv, fracția molară totală a componentului i.

Raportul V/L poate fi exprimat sub forma $(1—L)/L$, care rezultă din ecuațiile de bilanț:

$$\Sigma L_i = L \tag{2}$$

$$V_i = N_i - L_i \tag{3}$$

$$\Sigma V_i = V \tag{4}$$

$$L + V = 1 \tag{5}$$

Deoarece raportul V/L nu este cunoscut, calculul se desfășoară prin încercări succesive în următoarea ordine:

1. Se inițializează calculul pentru o valoare apreciată L_a.
2. Se calculează L_i (formula 1).
3. Se determină valoarea calculată L_c (formula 2).
4. Se compară L_c cu L_a și dacă abaterea este acceptabilă valorile calculate reprezintă starea de echilibru căutată.
5. Dacă abaterea dintre valoarea apreciată L_a și cea calculată L_c este mai mare decît precizia dorită, calculul se reia, admițînd ca valoare apreciată pentru L_a, valoarea nou calculată L_c.
6. Cu valoarea finală L_c (la echilibru) se determină L_i (formula 1).
7. Se calculează V_i (formula 3) și V (formula 4).

În cele ce urmează, se consideră că un amestec de șapte componenți acoperă cazurile întîlnite în practica industrială.

Datele de intrare pentru calcul necesită un număr de 16 registre de memorie, și anume:

— un registru pentru valoarea L_a;
— șapte registre pentru valorile N_i;
—șapte registre pentru valorile K_i;
— un registru pentru valoarea abaterii admise (10^{-n})

Pentru conservarea valorilor calculate ar mai fi necesare încă 16 registre, și anume:

— șapte registre pentru valorile L_i;
— un registru pentru valoarea L_c;
— șapte registre pentru valorile V_i;
— un registru pentru valoarea V.

Cu toate că o programare lejeră necesită suplimentar și o memorie pentru circa 250 de instrucțiuni de calcul, s-a reușit prin artificii de programare și optimizare a alocației memoriei să se rezolve problema propusă cu numai 9 memorii de date și 100 de instrucțiuni de calcul, în loc de 32 și, respectiv, 250.

Soluții adoptate la programarea pe calculatorul Texax Instruments SR-56

1. Pentru economia de memorie a datelor, valorile K_i și N_i corespunzătoare fiecărui component se introduc în același registru de memorie sub forma: $10^n \times K_i + N_i$; în acest mod, valorile K_i se regăsesc în partea întreagă a numărului, iar valorile N_i se regăsesc în partea zecimală a acestuia (tabelele 1 și 2).

2. Formula de calcul (1) se utilizează sub forma modificată (1').

$$L_i = \frac{N_i \times 10^n \times \dfrac{L}{1-L}}{10^n \times K_i + 10^n \times \dfrac{L}{1-L}} \tag{1'}$$

3. Calculul iterativ (secvențele 1—5) se programează separat (programul principal PRINC, tabelul 3).

4. Calculul direct (secvențele 6,7) se programează separat (programul secundar SECUND, tabelul 4).

Exemple de calcul

Problema 1. Produsul de reacție dintr-o instalație petrochimică este condensat parțial la $t = 100°C$ și

VIRGIL PAMFIL

Calculul echilibrului lichid — vapori cu un minicalculator programabil

D.C. 541.123.2

It is a fact that for a surprisingly large group of problems we do not need a large computer installation: the engineer can have perfectly adequate solutions within minutes while at his desk. As an example the author provides the computation of the liquid — vapour equilibrium.

Determinarea compoziției vaporilor și a lichidului în cazul unui sistem bifazic multicomponent și a cantității de vapori și de lichid în echilibru de faze constituie o secvență de calcul întîlnită în ingineria chimică ori de cîte ori vapori multicomponenți trec printr-un condensator parțial, sau un amestec lichid trece printr-un fierbător sau este depresurizat, în procesele de distilare, stripare etc.

Calculul se bazează pe relația:

$$L_i = \frac{N_i}{K_i\,(V/L) + 1} \tag{1}$$

unde K_i, L_i și N_i reprezintă constanta de echilibru, fracția molară în lichid și, respectiv, fracția molară totală a componentului i.

Raportul V/L poate fi exprimat sub forma $(1—L)/L$, care rezultă din ecuațiile de bilanț:

$$\Sigma L_i = L \tag{2}$$

$$V_i = N_i - L_i \tag{3}$$

$$\Sigma V_i = V \tag{4}$$

$$L + V = 1 \tag{5}$$

Deoarece raportul V/L nu este cunoscut, calculul se desfășoară prin încercări succesive în următoarea ordine:

1. Se inițializează calculul pentru o valoare apreciată L_a.
2. Se calculează L_i (formula 1).
3. Se determină valoarea calculată L_c (formula 2).
4. Se compară L_c cu L_a și dacă abaterea este acceptabilă valorile calculate reprezintă starea de echilibru căutată.
5. Dacă abaterea dintre valoarea apreciată L_a și cea calculată L_c este mai mare decît precizia dorită, calculul se reia, admițînd ca valoare apreciată pentru L_a, valoarea nou calculată L_c.
6. Cu valoarea finală L_c (la echilibru) se determină L_i (formula 1).
7. Se calculează V_i (formula 3) și V (formula 4).

În cele ce urmează, se consideră că un amestec de șapte componenți acoperă cazurile întîlnite în practica industrială.

Datele de intrare pentru calcul necesită un număr de 16 registre de memorie, și anume:

— un registru pentru valoarea L_a;
— șapte registre pentru valorile N_i;
—șapte registre pentru valorile K_i;
— un registru pentru valoarea abaterii admise (10^{-n})

Pentru conservarea valorilor calculate ar mai fi necesare încă 16 registre, și anume:

— șapte registre pentru valorile L_i;
— un registru pentru valoarea L_c;
— șapte registre pentru valorile V_i;
— un registru pentru valoarea V.

Cu toate că o programare lejeră necesită suplimentar și o memorie pentru circa 250 de instrucțiuni de calcul, s-a reușit prin artificii de programare și optimizare a alocației memoriei să se rezolve problema propusă cu numai 9 memorii de date și 100 de instrucțiuni de calcul, în loc de 32 și, respectiv, 250.

Soluții adoptate la programarea pe calculatorul Texax Instruments SR-56

1. Pentru economia de memorie a datelor, valorile K_i și N_i corespunzătoare fiecărui component se introduc în același registru de memorie sub forma: $10^n \times K_i + N_i$; în acest mod, valorile K_i se regăsesc în partea întreagă a numărului, iar valorile N_i se regăsesc în partea zecimală a acestuia (tabelele 1 și 2).

2. Formula de calcul (1) se utilizează sub forma modificată (1').

$$L_i = \frac{N_i \times 10^n \times \dfrac{L}{1-L}}{10^n \times K_i + 10^n \times \dfrac{L}{1-L}} \tag{1'}$$

3. Calculul iterativ (secvențele 1—5) se programează separat (programul principal PRINC, tabelul 3).

4. Calculul direct (secvențele 6,7) se programează separat (programul secundar SECUND, tabelul 4).

Exemple de calcul

Problema 1. Produsul de reacție dintr-o instalație petrochimică este condensat parțial la $t = 100°C$ și

Tabelul 1

PROBLEMA 1 ($t = 100°C$, $p = 65{,}5$ ata)

Nr. crt.	Component	Date de calcul			Rezultate	
		N_i	K_i	$10^3 \cdot K_i + N_i$	L_i	V_i
1	H_2	0,376	27,2	27200,376	0,0060	0,3700
2	C_1	0,245	13,185	13185,245	0,0079	0,2371
3	C_2	0,035	2,344	2344,035	0,0055	0,0295
4	C_3	0,026	1,216	1216,026	0,0069	0,0191
5	Benzen	0,209	0,077	77,209	0,1780	0,0310
6	Toluen	0,090	0,038	38,090	0,0829	0,0071
7	Difenil	0,019	0,001	1,019	0,0190	0,0000
		1,000			0,3062	0,6938

Tabelul 2

PROBLEMA 2 ($t = 20°C$, $p = 5$ ata)

Nr. crt.	Component	Date de calcul			Rezultate	
		N_i	K_i	$10^3 \cdot K_i + N_i$	L_i	V_i
1	C_2	0,198	5,407	5407,198	0,0391	0,1589
2	C_3	0,226	1,563	1563,226	0,1040	0,1220
3	C_4	0,573	0,462	462,573	0,4254	0,1476
4	C_5	0,003	0,136	136,003	0,0027	0,0003
		1,000			0,5712	0,4288

$p = 65{,}5$ ata, după care faza gazoasă se recirculă, iar faza lichidă se trimite la distilare. Compoziția produsului de reacție este arătată în tabelul 1. Care este cantitatea de lichid formată, compoziția acestuia și compoziția vaporilor?

Problema 2. Un amestec de hidrocarburi, a cărui compoziție este arătată în tabelul 2, se decomprimă la $t = 20°C$ și $p = 5$ ata. Să se calculeze în noua stare de echilibru cantitatea de lichid, compoziția acestuia și compoziția vaporilor?

Instrucțiuni de lucru pentru utilizarea programului PRINC

1. Se introduc în memoria calculatorului instrucțiunile programului în ordinea arătată în tabelul 3, după ce în prealabil s-au apăsat succesiv cheile:

CP | CMs | RST | LRN

2. Se introduc datele de intrare în registrele de date astfel:

Registrul	*Datele de intrare*	*Observații*
R 0	L_a	
R 1 — R 7	$10^3 \times K_i + N_i$	Valori pentru comp. $i = 1 \div 7$
R 8	10^{-3}	abaterea admisă

În cazul unui număr de componenți mai mic de șapte, în registrele corespunzătoare se introduce valoarea zero.

3. Se execută programul apăsînd succesiv cheile:

RST | R/S .

Valoarea inițială apreciată, $L_a = 0{,}5$, din registrul de memorie RO este înlocuită automat la fiecare iterație cu valoarea calculată L_c. Cînd această valoare nu diferă de precedenta cu mai mult decît abaterea admisă (10^{-3}), calculatorul se oprește afișînd pe ecran valoarea efectivă a abaterii.

Valoarea L_c finală (la echilibru) se poate afla apăsînd cheile: RCL | O .

Instrucțiuni de lucru pentru utilizarea programului SECUND

1. Se introduc în memoria calculatorului instrucțiunile programului în ordinea arătată în tabelul 4,

Tabelul 3

PROGRAMUL PRINCIPAL „PRINC"

Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie
00	34	RCL	25	57	SUBR	50	94	=	75	01	1
01	01	1	26	07	7	51	28	|x|	76	34	RCL
02	32	x⇌t	27	04	4	52	47	x ≥ t	77	01	1
03	34	RCL	28	34	RCL	53	05	5	78	12	INV
04	01	1	29	06	6	54	06	6	79	29	INT
05	57	SUBR	30	57	SUBR	55	41	R/S	80	64	X
06	07	7	31	07	7	56	00	0	81	57	SUBR
07	04	4	32	04	4	57	33	STO	82	06	6
08	34	RCL	33	34	RCL	58	09	9	83	00	0
09	02	2	34	07	7	59	42	RST	84	54	÷
10	57	SUBR	35	57	SUBR	60	34	RCL	85	52	(
11	07	7	36	07	7	61	00	0	86	34	RCL
12	04	4	37	04	4	62	54	÷	87	01	1
13	34	RCL	38	34	RCL	63	34	RCL	88	29	JNT
14	03	3	39	08	8	64	08	8	89	84	+
15	57	SUBR	40	32	X ⇌ t	65	54	÷	90	57	SUBR
16	07	7	41	33	STO	66	52	(	91	06	6
17	04	4	42	01	1	67	01	1	92	00	0
18	34	RCL	43	34	RCL	68	74	—	93	53	)
19	04	4	44	00	0	69	34	RCL	94	94	=
20	57	SUBR	45	74	—	70	00	0	95	49	FJX
21	07	7	46	34	RCL	71	53	)	96	04	4
22	04	4	47	09	9	72	94	=	97	35	SUM
23	34	RCL	48	33	STO	73	58	RTN	98	09	9
24	05	5	49	00	0	74	39	EXC	99	58	RTN

Tabelul 4

PROGRAMUL SECUNDAR „SECUND"

Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie	Loc	Cod	Cheie
00	34	RCL	25	33	STO	50	33	STO	75	05	5
01	01	1	26	04	4	51	01	1	76	03	3
02	57	SUBR	27	34	RCL	52	41	R/S	77	54	÷
03	06	6	28	05	5	53	34	RCL	78	52	(
04	07	7	29	57	SUBR	54	00	0	79	34	RCL
05	32	x ⇄ t	30	06	6	55	54	÷	80	01	1
06	34	RCL	31	07	7	56	34	RCL	81	29	JNT
07	02	2	32	33	STO	57	08	8	82	84	+
08	57	SUBR	33	05	5	58	54	÷	83	57	SUBR
09	06	6	34	34	RCL	59	52	(	84	05	5
10	07	7	35	06	6	60	01	1	85	03	3
11	33	STO	36	57	SUBL	61	74	−	86	53	)
12	02	2	37	06	6	62	34	RCL	87	94	=
13	34	RCL	38	07	7	63	00	0	88	49	FIX
14	03	3	39	33	STO	64	53	)	89	04	4
15	57	SUBR	40	06	6	65	94	=	90	35	SUM
16	06	6	41	34	RCL	66	58	RTN	91	09	9
17	07	7	42	07	7	67	39	EXC	92	58	RTN
18	33	STO	43	57	SUBR	68	01	1	93		
19	03	3	44	06	6	69	34	RCL	94		
20	34	RCL	45	07	7	70	01	1	95		
21	04	4	46	33	STO	71	12	INV	96		
22	57	SUBR	47	07	7	72	29	INT	97		
23	06	6	48	00	0	73	64	X	98		
24	07	7	49	32	x ⇄ t	74	57	SUBR	99		

după ce în prealabil s-au apăsat succesiv cheile: [CP] [RST] [LRN].

2. În registrele de date se află deja valorile necesare calculului. Se face verificarea prin apăsarea succesivă a următoarelor chei: [RCL] [n], $n = 0—8$.

Registrul	Date conținute	Observații
R0	L_c	Valoarea la echilibru calculată cu programul PRINC, anterior.
R1−R7	$10^3 + K_i + N_i$	Valori pentru componentul $i = 1 - 7$ (introduse anterior)
R8	10^{-3}	constantă

3. Se execută programul apăsînd cheile: [RST] [R/S].

După cîteva secunde de calcul, calculatorul afișează valoarea L_c, aceeași care se găsește în registrele RO și R9.

În registrele R1 — R7 se află acum valorile L_i ($i = 1—7$), care se pot citi și nota apăsînd succesiv cheile: [RCL] [n], $n = 1—7$.

Pentru calculul valorilor V_i și V se folosesc următoarele proceduri directe:

1. Se anulează conținutul registrului R9 apăsînd succesiv cheile: [O] [STO] [9].

2. Se introduce în calculator valoarea N_i.

3. Se apasă succesiv cheile: [—] [RCL] [n] [=]; după care pe ecran este afișată valoarea V_i (se notează).

4. Se apasă cheile: [STO] [9].

După repetarea operațiilor 2—4 pentru $i = 1—7$, în registrul R9 se află valoarea $V = \Sigma V_i$ (se notează).

Discuție

1. Numărul de iterații și, deci, durata calculului depinde de valoarea apreciată L_a ($1 > L_a > 0$).

Se face o apreciere bună a acestei valori, dacă se ia egală cu $\Sigma N_i, i$ reprezentînd componenții a căror constantă de echilibru K_i este mai mică decît unu.

Se recomandă introducerea datelor de intrare sub forma $10^n \times K_i + N_i$, n fiind numărul de cifre semnificative din partea zecimală a valorilor K_i (Ex: $K_i = 2{,}75308$, $n = 5$), iar ca abatere admisă valoarea $|x| = L_a - L_c < 10^{-n}$, corelîndu-se astfel precizia datelor de intrare cu precizia calculelor. De regulă, numărul iterațiilor nu depășește cîteva zeci, iar durata calculului, cîteva minute.

2. Se constată că probleme relativ complexe din ingineria chimică pot fi rezolvate cu minicalculatoare programabile de capacitate redusă.

Într-adevăr, un număr surprinzător de mare de probleme nu necesită accesul la sisteme de calcul de mare capacitate și inginerul poate avea soluții perfect riguroase la biroul său, în interval de minute. Productivitatea acestuia va crește substanțial cu fiecare nou program de calcul inventariat în biblioteca proprie de programe și astfel se vor mări posibilitățile de a rezolva rapid și elegant cît mai multe probleme din activitatea sa.

3. În literatura de specialitate [1—3] se publică din ce în ce mai frecvent rezolvări ale problemelor ingineriei chimice cu minicalculatoare programabile.

Bibliografie

1. Woicik, J. F. Chem Eng. aug. 1976 p. 89
2. Benenate, R. F. Chem. Eng. febr. 28, 1977, p. 201.
3. Benenate, R. F. Chem. Eng. mart. 14, 1977, p. 129.

* * *

ION T. IVAN

Modele pentru conducerea optimă a proceselor tehnologice discontinue

D. C. 66–932; 001.57

The models proposed aim at achieving the best management possible under non-ideal conditions proper to discontinuous production processes, the aim being the implementation of the respective production tasks. The author emphasizes that objective fluctuations appear under non-ideal conditions, which are strictly comprised within the limits established for the process. These fluctuations are incorporated within a number of aleatory variables included in the models. The differing intensity of the relevant informational flow of the complex system made it necessary to construct two models: a global model and an operational management model.

Sînt deosebit de numeroase instalaţiile tehnologice cu funcţionare discontinuă, în cadrul cărora există utilaje de acelaşi fel, care, în anumite faze ale proceselor, funcţionează independent unele de celelalte. În acest sens pot fi date ca exemplu instalaţiile tehnologice în care există reactoare cu funcţionare discontinuă, rezervoare de produse intermediare sau finite etc.

Caracterul funcţionării independente a acestor utilaje, care vor fi regăsite în continuare sub numele de elemente active, trebuie subordonat celorlalte faze ale procesului tehnologic din sistemul complex considerat, care impun o astfel de pregătire şi desfăşurare în timp, încît discontinuitatea fluxurilor materiale dintre elementele active să fie minimă.

Desfăşurarea procesului tehnologic în condiţii ideale de concentraţie, de temperatură, de presiune duce în mod necesar la repetarea identică a tuturor elementelor ce caracterizează procesul, începînd cu calitatea produsului rezultat şi încheind cu duratele unor faze ale procesului.

Trecînd de la condiţii ideale la condiţii neideale, respectînd strict limitele tehnologice stabilite, apar fluctuaţii în raport cu situaţia ideală, fluctuaţii considerate obiective întrucît eliminarea lor este imposibilă în practica industrială sau este deosebit de costisitoare din punct de vedere economic. Aceste fluctuaţii reduc din caracterul identic repetitiv al procesului. Problema cunoaşterii modului în care fluctuaţiile obiective interacţionează, prin eforturile şi prin complexitatea pe care le presupune, face obiectul studiilor de corelaţie şi analiză factorială.

Fluctuaţiile obiective trebuie luate în consideraţie la construirea modelelor de conducere a proceselor, permiţînd în acest fel obţinerea de soluţii optime pentru conducerea unor procese în condiţii neideale, prin înglobarea în model a acestor condiţii neideale.

Variabilele care caracterizează fazele proceselor complexe, atunci, cînd sînt luate în considerare fluctuaţiile obiective, trebuie să aibă precizate limitele de variaţie corespunzătoare nivelului ideal şi, respectiv, nivelului stabilit al procesului.

Legile de repartiţie asociate variabilelor trebuie să reflecte imposibilitatea ca variabilele să ia valori în afara domeniului dat de limitele precizate.

Modelele propuse iau în consideraţie fluctuaţiile obiective, fapt care duce la o reflectare mai apropiată de realitate a dinamicii sistemului complex care evoluează în condiţii neideale.

Procesul tehnologic discontinuu care face obiectul modelării se realizează în cadrul a O grupe de elemente active; fiecare grupă este formată la rîndul ei din N_0 elemente active.

Produsele finite se obţin în M sortimente; pentru realizarea fiecărui sortiment se utilizează o anumită reţetă de fabricaţie.

Pentru realizarea produselor finite sînt utilizate resursele stocabile $R_1, R_2, \ldots, R_\xi$ şi resursele nestocabile $B_1, B_2, \ldots, B_\eta$.

Produsele finite se realizează în şarje sau în loturi; obţinerea unei şarje sau a unui lot presupune parcurgerea unei succesiuni de faze (ciclu) în cadrul fiecărui element activ.

Fiecărui sortiment j îi corespunde pentru grupa de elemente active o ciclul K_{jo} format dintr-un număr H_{jo} de faze.

Durata unei faze h dintr-un ciclu K_{jo} este d_{jo}^h, iar momentul de început, respectiv momentul final al fazei h pe un element activ l în realizarea şarjei ν este $t_{ljo}^{h\nu}$, respectiv $\tilde{t}_{ljo}^{h\nu}$; în cadrul elementului activ l se realizează sortimentul j.

Modelele propuse pentru conducerea optimă a procesului au ca orizont de timp un număr P de perioade de lungime $(0, \tau)$, unităţi de timp convenţionale.

Soluţia modelului global cuprinde evoluţia sistemului complex pentru toate cele P perioade ale orizontului de timp, iar soluţia modelului de conducere cuprinde cîte o singură perioadă; continuitatea soluţiilor modelului de conducere este asigurată prin

preluarea informațiilor care reflectă evoluțiile reale ale sistemului complex (modificările care apar, corecțiile pe care decidentul le introduce în desfășurarea proceselor).

Pentru modelele propuse sînt folosite notațiile următoare:

Z_{jb}^{pr} — cantitatea în șarje sau loturi din sortimentul j cerută de beneficiarul b, pentru perioada p, produsă în perioada r;

D_p — durata unei perioade p de obținere a programului operațional de producție, soluția modelului de conducere;

K — numărul beneficiarilor produselor realizate de instalația considerată;

C_{jb} — cantitatea totală din sortimentul j, solicitată de beneficiarul b;

$d_o^{\min(\max)}$ — durata minimă (maximă) de obținere a unui lot sau a unei șarje pe un element activ aparținînd grupei o;

c_{pr}^{b} — penalizarea producerii în perioada r pentru lotul sau șarja solicitată în perioada p;

Q_{ξ}^{o} — consumul resursei ξ în cadrul grupei de elemente active o;

w, η — numărul resurselor stocabile, respectiv nestocabile, utilizate în instalația tehnologică;

A_{ξ}^{Po} — cantitatea de resursă ξ disponibilă pentru perioada P în vederea consumului în cadrul grupei o de elemente active;

N_{po} — numărul de elemente active din grupa o în funcțiune în perioada p.

Modelul global propus pentru instalația tehnologică luată în considerare are următoarea structură:

$$[\text{MIN}] \sum_{j=1}^{M} \sum_{b=1}^{K} \sum_{r=1}^{P} \sum_{p=1}^{P} c_{jb}^{p} Z_{jb}^{pr} \tag{1}$$

$$\sum_{r=1}^{P} \sum_{p=1}^{P} Z_{jb}^{pr} = C_{jb} \tag{2}$$

$$1 \leqslant b \leqslant K;$$

$$1 \leqslant j \leqslant M.$$

$$\sum_{p=1}^{P} \sum_{r=1}^{P} Z_{jb}^{pr} \leqslant \min_{\xi \in w} \left(\frac{A^{P_o}}{Q_{\xi}^{o}} \right) \tag{3}$$

$$1 \leqslant o \leqslant O.$$

$$\sum_{p=1}^{P} \sum_{r=1}^{P} Z_{jb}^{pr} \leqslant \frac{\sum_{j=1}^{P} D_j N_j^o}{d_o^{\min(\max)}} \tag{4}$$

$$1 \leqslant o \leqslant O.$$

$$Z_{jb}^{pr} \geqslant 0, \text{ numere întregi.} \tag{5}$$

Funcția obiectiv (1) a modelului global minimizează penalizările ce decurg din realizarea comenzilor în alte perioade decît perioadele în care au fost solicitate. Modelul global conține restricții (2) privind realizarea integrală a cantităților solicitate în cadrul a P perioade de timp, pe sortimente și pe beneficiari. Restricțiile (3) determină încadrarea consumului de resurse stocabile în limitele existente. Restricțiile (4) determină realizarea produselor finite în cadrul fondului de timp disponibil pentru fiecare grupă de elemente active. Restricția (5) imprimă caracter realizabil soluției modelului și reflectă particularitatea de discontinuitate a procesului tehnologic.

Modelul global furnizează modelului de conducere numărul maxim și, respectiv, numărul minim de șarje sau loturi care se vor produce în perioada p, din sortimentul j; pe baza elementelor din soluția modelului global prin efectuarea calculelor de necesar se stabilesc limitele inferioară și superioară între care trebuie să varieze consumurile de resurse în cadrul fiecărei grupe de elemente active, α_{jo}^{sup} și, respectiv, α_{jo}^{inf}, pentru perioada p, sortimentul j.

Pentru modelul de conducere a proceselor tehnologice din instalația considerată s-au utilizat următoarele notații:

τ — durata în unități convenționale a unei perioade p;

X_{kj}^{ho} — numărul de elemente active aparținînd grupei o, care se găsesc în faza h a ciclului de prelucrare, la momentul de timp k, în vederea realizării unei șarje sau a unui lot din sortimentul j;

H_{jo} — numărul proceselor din cadrul elementelor active ce aparțin grupei o în realizarea sortimentului j;

I_{vo} — numărul maxim posibil de șarje sau de loturi care pot fi realizate pe un element activ din grupa o;

$Q_{\xi j}^{ho}$ — cantitatea din resursa ξ utilizată în faza h de un element activ din grupa o pentru realizarea unei șarje sau a unui lot din sortimentul j;

B_{θ}^{o} — debitul resursei nestocabile θ care se consumă pentru grupa de elemente o în unitatea de timp convențională;

$\widetilde{B}_{k\theta}^{o}$ — consumul resursei nestocabile θ la momentul k în cadrul grupei de elemente active o;

$\widetilde{B}_{j\theta}^{ho}$ — consumul de resursă nestocabilă θ în faza h pentru realizarea sortimentului j pe un element aparținînd grupei o;

δ — funcție definită astfel:

$$\delta(x;\ y,\ z) = \begin{cases} 1, & x\ (y,\ z) \\ 0, & x\ (y,\ z) \end{cases}$$

g — funcție definită astfel:

$$g(X_i) = \begin{cases} x_1, \Gamma(X_i) = (x_1, x_2, \cdots, x_m) \\ o\ ,\ \Gamma(X_i) = \varnothing \end{cases}$$

unde Γ reprezintă o aplicație definită pe mulțimea nodurilor X_1, X_2, . . , X_m, care alcătuiesc un graf.

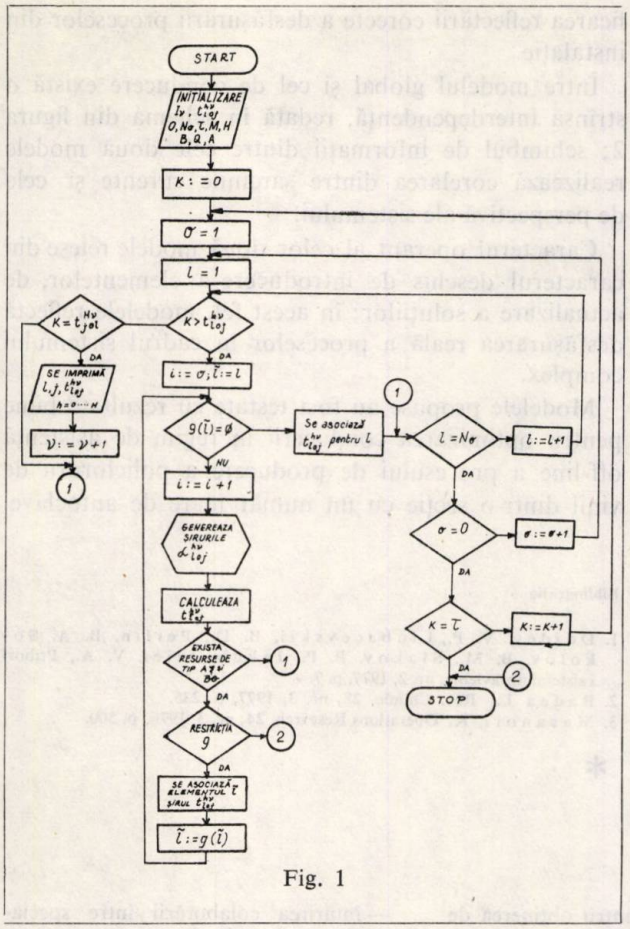


Fig. 1

Modelul de conducere optimă a proceselor din instalația considerată are structura următoare:

$$X^{ho}_{k+1,j} = X^{ho}_{kj} + \sum_{l=1}^{N_o} \delta\left(t^{h-1,}_{loj}; k, k\right) - \gamma^{h+1}_{kjo} \tag{6}$$

$$0 < h \leqslant H; \quad 0 \leqslant \nu \leqslant 1\nu;$$

$$1 \leqslant j \leqslant M; \quad 0 \leqslant o \leqslant o;$$

$$0 \leqslant k \leqslant \tau,$$

unde componenta γ^{h+1}_{kjo} se definește astfel:

$$\gamma^{h+1}_{kjo} = \sum_{l=1}^{N_o} \delta\left(t^{h}_{ljo}; k, k\right) \tag{7}$$

$$X^{0o}_{k+1,j} = X^{0o}_{kj} + \sum_{l=1}^{N_o} \delta\left(t^{H\nu}_{1oj}; k, k\right) \cdot \delta\left(t^{h\nu}_{g(l),\, o+1,j}; k, k\right) - \beta^{h+1}_{kjo} \tag{8}$$

$$1 \leqslant j \leqslant M; \; 0 \leqslant k \leqslant \tau; \; 0 \leqslant \nu \leqslant I\nu;$$

$$1 \leqslant o \leqslant O; \; 0 \leqslant \theta \leqslant \eta,$$

unde β^{h+1}_{kjo} se definește astfel:

$$\beta^{h+1}_{kjo} = \begin{cases} \sum_{l=1}^{N_o} \delta\left(t^{h\nu}_{loj}; k, k\right), (\forall)\ k \in \left(t^{h-1,\nu}_{loj} + 1,\ t^{h,\nu}_{loj}\right), \\ (\exists)\ \widetilde{B}^{o}_{k\theta} \geqslant \widetilde{B}^{ho}_{jk\theta} \sum_{l=1}^{N_o} \delta\left(t^{h\nu}_{loj}; k, k\right) \\ 0 \text{ în rest} \end{cases} \tag{9}$$

$$\alpha^{inf}_{jo} \leqslant \sum_{k=1} X^{Ho}_{kj} \leqslant \alpha^{sup}_{jo} \tag{10}$$

$$1 \leqslant o \leqslant O; \; 1 \leqslant j \leqslant M \cdot$$

$$\sum_{h=0}^{Ho} \sum_{j=1}^{M} Q^{h\theta}_{\xi j} X^{ho}_{kj} \leqslant A^{po}_{\xi} \tag{11}$$

$$1 \leqslant o \leqslant O; \; 1 \leqslant \xi \leqslant w.$$

$$\widetilde{B}^{o}_{k+1,\theta} = \widetilde{B}^{o}_{k\theta} + \widetilde{B}^{o}_{0k} - \sum_{h=0}^{Ho} \sum_{j=1}^{M} \overline{B}^{ho}_{j\theta}\, \delta\left(k; t^{h-1,\nu}_{loj}, t^{h\nu}_{loj}\right) \tag{12}$$

$$0 \leqslant k \leqslant \tau; \; 1 \leqslant o \leqslant O.$$

$$\sum_{h=1}^{Ho} \sum_{j=1}^{M} X^{ho}_{kj} = N_o \tag{13}$$

$$1 \leqslant o \leqslant o; \; 1 \leqslant k \leqslant \tau.$$

Restricțiile (6) reflectă dinamica schimbării stărilor pentru elementele active în raport cu o stare de bază h; restricția (7) stabilește condiția de trecere a elementelor active dintr-o stare h într-o stare $h + 1$.

Restricțiile (8) reflectă modul în care elementele active revin în starea de început a unui ciclu; începerea ciclului este determinată prin relația (9) de existența în timp a resurselor nestocabile.

Restricțiile (10) încadrează realizarea șarjelor sau a loturilor între limita inferioară și cea superioară, desprinse din soluția modelului global.

Restricțiile (11) stabilesc limitarea la existentul din perioada p pentru consumurile resurselor stocabile.

Dinamica resurselor nestocabile este conținută în ecuațiile (12). Ecuațiile (13) reflectă utilizarea integrală a instalației în perioada p.

Soluția modelului global, care indică programul global de producție, se obține prin utilizarea unui algoritm de programare în numere întregi; soluția modelului de conducere are la bază un algoritm ale cărui etape de lucru sînt prezentate în figura 1.

Funcția obiectiv a modelului de conducere minimizează duratele de inactivitate a elementelor active, fiind de forma:

$$[\text{MIN}] \sum_{o=1}^{O} \sum_{k=0}^{\tau} \sum_{j=1}^{M} X^{0o}_{kj}. \tag{14}$$

Soluția modelului global este programul global de producție, iar conținutul său reflectă modul în care se realizează în intervalele descrise de perioade sarcinile de producție pe sortimente.

Soluția modelului de conducere este programul operațional de producție; conținutul său este format din date de identificare a transformărilor care trebuie realizate, precum și din șirul momentelor probabile ale declanșării fazelor pentru fiecare element care alcătuiește sistemul complex.

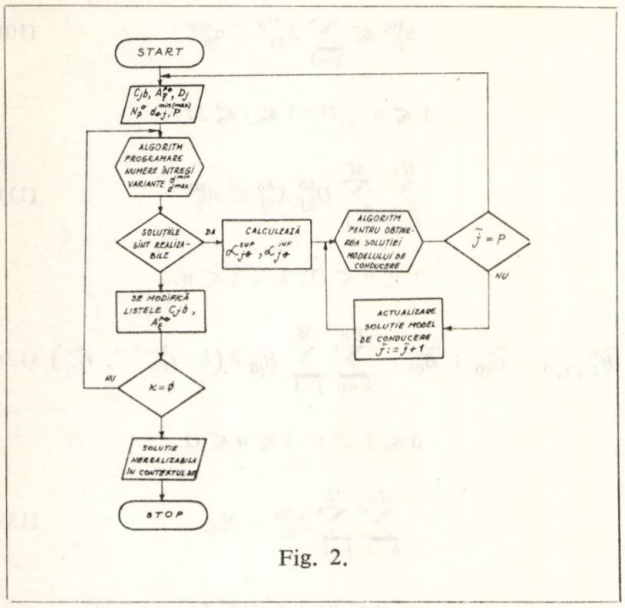


Fig. 2.

Ambele soluții au prin conținutul lor menirea de a servi și la efectuarea modificărilor în condițiile inițiale ale soluției modelului de conducere, pentru verificarea reflectării corecte a desfășurării proceselor din instalație.

Între modelul global și cel de conducere există o strînsă interdependență, redată în schema din figura 2; schimbul de informații dintre cele două modele realizează corelarea dintre sarcinile curente și cele de perspectivă ale sistemului.

Caracterul operant al celor două modele reiese din caracterul deschis de introducere a elementelor, de actualizare a soluțiilor; în acest fel, modelele reflectă desfășurarea reală a proceselor în cadrul sistemului complex.

Modelele propuse au fost testate cu rezultate bune pentru optimizarea conducerii în regim de asistență off-line a procesului de producere a policlorurii de vinil dintr-o secție cu un număr mare de autoclave.

Bibliografie

1. Dojdev, V. P., Liubacevskii, B. D., Perlin, B. A. Sokolov, B. M., Slakov, P. P., Iakub Ovici, V. A., Pribori i sistemî upravlenia, nr. 2, 1977, p. 7.
2. Badea L., Rev. Chimie, **28**, nr. 3, 1977, p. 235.
3. Masanori, K. Operations Research, **24**, nr. 3, 1976, p. 500.

* * *

cronică

Simpozionul tehnic cu tema „Utilizarea rațională a lubrifianților în industria metalurgică.

În zilele de 24—26 noiembrie 1977 a avut loc, la Galați, cel de-al treilea simpozion tehnic privind lubrifianții avînd ca temă « utilizarea rațională a lubrifianților în industria metalurgică ». Organizat de Ministerul Industriei Chimice și Universitatea din Galați, în colaborare cu Combinatul siderurgic Galați și Comisia națională de tribologie — Filiala Galați, această manifestare tehnico-științifică s-a bucurat de participarea a peste 120 de specialiști din unitățile industriei metalurgice, din rafinăriile producătoare de lubrifianți, din institutele de cercetare și proiectare de specialitate, din centralele industriale și ministerele industriilor sus-menționate, precum și din institutele de învățămînt superior.

La simpozion au fost susținute 26 referate în care au fost prezentate probleme privind următoarele aspecte:

— importanța lubrifianților și a lubrifierii în funcționarea mașinilor și utilajelor din industria metalurgică;

— preocupări și rezultate obținute în cercetarea și fabricarea de noi lubrifianți românești de calitate superioară;

— progrese și perspective privind îmbunătățirea calității lubrifianților românești la nivelul produselor similare străine și a tehnicii înaintate.

În referatele prezentate de cadre didactice de la Universitatea din Galați au fost redate criteriile de alegere și de determinare a consumului de lubrifianți, influența diferitelor proprietăți fizico-chimice ale lubrifianților asupra fenomenelor de lubrifiere, precum și preocupările pe care le au pentru obținerea de lubrifianți pentru ungere la temperaturi, sarcini și viteze ridicate.

Cercetătorii de la Institutul de cercetări și proiectări pentru rafinării și petrochimie din Ploiești au prezentat, rezultatele pe care le-au obținut în fabricarea și caracterizarea uleiurilor pentru reductoare de turație și mare putere, a uleiurilor pentru compresoarele de aer, a uleiurilor pentru lagăre de laminare, a uleiurilor cu bisulfură de molibden, a unsorilor consistente, a aditivilor pentru lubrifianții de extremă presiune etc.

În referatele intitulate „Necesitatea înființării Centrului de lubrifiere pentru industria metalurgică" și „Utilizarea calculatorului electronic la întocmirea programului de ungere al unei secții tehnologice" sînt scoase în evidență eficiențele tehnice și economice ale acțiunilor respective.

În comuncările prezentate de specialiști din industria metalurgică au fost redate preocupările acestora pentru rezolvarea problemelor privind lubrifierea mașinilor și utilajelor din unitățile metalurgice, gospodărirea lubrifianților și urmărirea comportării acestora în exploatare.

Ținînd seama de aspectele complexe pe care le prezintă utilizarea rațională a lubrifianților în industria metalurgică, participanții la simpozion au subliniat necesitatea îmbunătățirii continue a activității de cercetare, fabricare și utilizare a lubrifianților prin:

— respectarea ungerii mașinilor și utilajelor din industria metalurgică cu lubrifianții prevăzuți în cărțile tehnice, în normativele sau instrucțiunile de exploatare;

— întărirea colaborării între specialiștii din sectoarele de cercetare — proiectare și constructoare de mașini și utilaje cu cei din sectoarele de cercetare și fabricare a lubrifianților, precum și cu cei din unitățile metalurgice, pentru folosirea rațională a lubrifianților, urmărirea comportării lor în exploatare în vederea creșterii duratei de funcționare și a reducerii cheltuielilor de producție;

— înființarea unui centru de lubrifiere pentru industria metalurgică avînd ca obiectiv principal urmărirea comportării în exploatare a tuturor lubrifianților, reducerea consumurilor de lubrifianți și stabilirea condițiilor optime de funcționare a mașinilor și utilajelor metalurgice, unificarea lubrifianților folosiți de aceleași tipuri de mașini și utilaje din diferite unități colectarea uleiurilor uzate și trimiterea lor spre regenerare.

Simpozionul a constituit un valoros schimb de experiență și de păreri între specialiștii din țara noastră privind fabricarea lubrifianților românești și utilizarea acestora în industria metalurgică.

Totodată, au fost scoase în evidență rezultatele deosebite obținute în rafinăriile de petrol din țara noastră în ceea ce privește fabricarea lubrifianților la cel mai înalt nivel calitativ care să asigure o funcționare îndelungată a mașinilor și utilajelor. A reieșit în evidență faptul că specialiștii noștri se ocupă permanent de realizarea de noi lubrifianți și de îmbunătățirea continuă a calității acestora. De asemenea, a reieșit faptul că lubrifianții românești sînt corespunzători lubrifianților similari din țările dezvoltate industrial.

N. IOANESI

▼ ▼ ▼

MIŞU MOSCOVICI
GEORGETA NĂNESCU
ILEANA CIOBANU

Studiul filtrării lichidelor de biosinteză a unor antibiotice

D. C. 615.777/779; 66.067.1

The constants have been experimentally determined characteristic of the filtration of industrial biosynthesis liquids and of mycelian residue washing for tetracycline, oxytetracycline and penicillin. The authors have spotlighted the positive role played by the initial dilution, by the growing working temperatures and by the addition of an adjuvant in the filtration of such types of suspensions. Such technological procedures and parameters have been devised that should allow for the growth of both the speed and efficiency of filtration.

Filtrarea lichidelor de cultură, separînd soluţia nativă de faza solidă reprezentată în principal de biomasă, constituie o etapă fundamentală în procesul de izolare şi purificare a antibioticului obţinut prin biosinteză. Compoziţia complexă a lichidelor de fermentaţie, diferenţele ce apar chiar de la o şarjă la alta fac ca aceste lichide să constituie uneori o adevărată „sfidare" pentru inginerul chimist care se ocupă cu prelucrarea (după P o d b e l n i a k) [1].

În procesul filtrării, dificultăţile ce apar sînt legate, în special, de granulometria fină, caracterul compact şi puţin permeabil al fazei solide, viscozitatea ridicată, comportarea ca fluide nenewtoniene a lichidelor de biosinteză. Problemele deosebite puse de filtrarea acestui tip de suspensii s-au accentuat în ultimii ani, datorită introducerii în producţia industrială a tulpinilor înalt-productive cultivate pe medii nutritive concentrate. Aspectul este subliniat în lucrările recente ale unor specialişti de renume în bioinginerie, ca, de exemplu: O k a b e, A i b a [2] şi J u k o v s k a i a [3].

În această lucrare s-a urmărit: determinarea experimentală a caracteristicilor de filtrare ale lichidelor de biosinteză şi de spălare a reziduurilor miceliene, procedee de îmbunătăţire a acestor caracteristici, pentru trei antibiotice cu pondere majoră în producţia industrială: tetraciclina, oxitetraciclina, penicilina.

S-a studiat efectul unor factori recomandaţi în general ca favorabili filtrabilităţii suspensiilor: temperatura, diluarea iniţială a suspensiei, adăugarea de adjuvant de filtrare.

Procedeul experimental

Determinările experimentale s-au efectuat pe lichide de biosinteză, conţinînd tetraciclină (producător *Streptomyces aureofaciens)*, oxitetraciclină (producător *Streptomyces rimosus)* şi penicilină (producător *Penicillium chrysogenum)*.

Ca aparatură de lucru s-au utilizat, după caz, filtrul-placă cu vid, pîlnia de filtrare Büchner, filtrul rotativ pilot. În experienţe s-a urmărit similitudinea cu condiţiile filtrării industriale pe filtrul rotativ cu vid, utilaj de cea mai largă utilizare în acest tip de filtrări. În vederea realizării acestui scop s-a folosit o metodologie experimentală specifică şi consacrată în literatură [2, 4, 5] şi s-a aplicat tehnologia industrială uzuală de prelucrare a lichidelor de cultură în această fază tehnologică.

Ecuaţiile (1—6) [2—6] au servit ca bază pentru măsurători şi calcule.

Astfel, pentru determinarea caracteristicilor de filtrare ale lichidelor de cultură (constanta k şi rezistenţa specifică a reziduului micelian α_R), precum şi a constantei v_0, caracterizînd rezistenţa stratului filtrant, s-a folosit ecuaţia clasică a filtrării la presiune constantă, în forma derivată şi modificată pentru diferenţe finite. S-au determinat volumele de filtrat la diferite intervale de timp incluse în durata unei rotaţii a tamburului filtrant, suprafaţa de filtrare fiind astfel aleasă încă să aibă loc formarea unui strat de miceliu avînd grosimea corespunzătoare. S-a lucrat cu cădere de presiune în filtru (vacuum) de 0,6 atm ($5{,}9 \times 10^4$ N/m^2), cu pîlnie Büchner ($A = 38{,}4 \times 10^{-4}$ m^2) şi filtrul-placă cu vid ($A = 0{,}785 \cdot 10^{-2}$ m^2) acesta servind şi la determinarea vitezelor globale medii de filtrare.

Valorile volumelor de filtrat obţinute au fost corectate corespunzător diluţiei efectuate lichidului de cultură, pentru a evidenţia efectele reale ale diluţiei.

Experienţele de spălare a reziduurilor miceliene au avut ca bază teoretică şi de calcul ecuaţiile spălării. S-a urmărit şi aici respectarea similitudinii cu condiţiile industriale ale spălării pe filtrul rotativ.

În cazul filtrării lichidelor de biosinteză a tetraciclinei şi oxitetraciclinei, determinările s-au făcut cu adăugarea prealabilă a adjuvantului de filtrare (Dicalite) în proporţie de 3% (g/v) şi cu strat filtrant de adjuvant, cu regenerare continuă, condiţii de lucru aplicate industrial şi recomandate ca optime în lite-

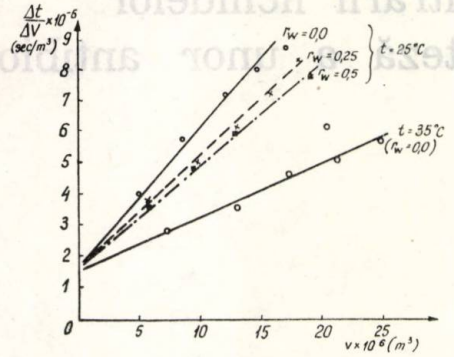


Fig. 1. Determinarea experimentală a constantelor filtrării lichidului de biosinteză a tetraciclinei; r_w — raportul de diluție inițială apă : lichid cultură (w/v_b).

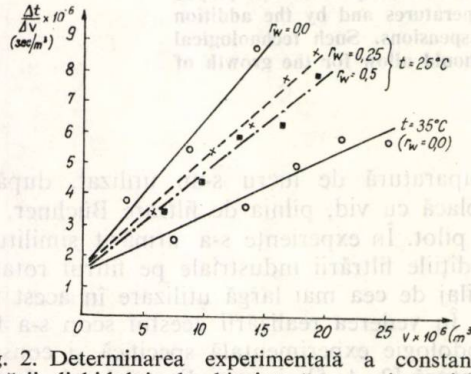


Fig. 2. Determinarea experimentală a constantelor filtrării lichidului de biosinteză a oxitetraciclinei; r_w — raportul de diluție inițială apă : lichid cultură (w/v_b).

ratură, pentru filtrarea lichidelor de cultură a actinomicetelor, deosebit de greu filtrabile [2].

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K}{2(V + V_0)} \tag{1}$$

$$\frac{\Delta t}{\Delta V} = \frac{2}{K} V + \frac{2}{K} V_0 \tag{2}$$

$$k = K/A^2 \qquad v_0 = V_0/A \tag{3}$$

$$\alpha_R = \frac{2\Delta p\,(1 - ms)}{k\eta_f \rho_{fs} s} \tag{4}$$

$$Cw = Cw_0 \exp\left[-k'_w\, a_w \left(\frac{vb}{N\Theta f}\right) \Big/ L \cdot A\psi w\right] \tag{5}$$

$$k'w = -\frac{2{,}303 \log (C_w/C_{w_0})}{a_w} \cdot \frac{A\theta f}{v_b} \cdot L \cdot N \cdot \psi w \tag{6}$$

unde:

V — volum de filtrat (în cursul unei rotații), m^3
t — timp, s.
K, k — constante de filtrare caracteristice lichidului de cultură K, m^6/s k, m^2/s.
V_0, v_0 — constante de filtrare caracteristice materialului filtrant și stratului filtrant de adjuvant;

V_0, m^3 v_0, m

A — suprafață de filtrare sau suprafața totală a filtrului rotativ, m^2;
α_R — rezistența specifică a turtei (reziduul micelian), calculată la 1 kg substanță uscată, m/kg;
Δp — căderea de presiune în filtru, N/m^2;
m — raportul masic reziduu umed/uscat, kg/kg;
s — conținutul de solid în unitatea masică de lichid de cultură, kg/kg;
η_f — viscozitatea filtratului, $N \cdot s/m^2$;
ρ_f — densitatea filtratului, kg/m^3;
k'_w — constantă de proporționalitate în ecuația spălării;
C_w — concentrația de antibiotic în apele de spălare, kg, MUI/m^3;
C_{w_0} — concentrația de antibiotic în filtrat, kg MUI/m^3;
a_w — raport apă de spălare/lichid cultură, m^3/m^3;
v_b — volum de lichid cultură filtrat într-un ciclu, m^3;
L — grosimea turtei, m;
θf — timp de filtrare pe ciclu, h;
N — turația filtrului rotativ, h^1;
ψ_w — raportul suprafața supusă spălării/suprafața totală de filtrare.

S-au determinat:

— caracteristicile de filtrare ale lichidului de cultură și de spălare a reziduului micelian, randamentele de filtrare pentru lichidele de biosinteză a tetraciclinei, oxitetraciclinei și penicilinei, vitezele globale medii de filtrare la diferite rapoarte volumice de diluare inițială cu apă (0—0,5);

— caracteristicile de filtrare a lichidului de cultură și de spălare a reziduului micelian, randamentele de filtrare pentru lichidele de biosinteză a tetraciclinei și oxitetraciclinei, vitezele globale medii de filtrare la temperaturile de 25 și 35°C.

Temperaturile de lucru, intervalul de diluție au fost astfel alese încît să fie corelate cu condițiile de stabilitate a antibioticului și intervalul de concentrații adecvat prelucrării ulterioare a soluțiilor native.

Rezultate și discuții

În figurile 1 și 2 sînt prezentate determinările experimentale ale constantelor filtrării lichidelor de biosinteză a tetraciclinei și oxitetraciclinei, la diferite rapoarte de diluție și la temperaturile de 25 și 35°C. Se observă scăderea pantei dreptelor $\frac{\Delta t}{\Delta V} = f(V)$ cu creșterea diluției și temperaturii, corespunzător unor valori crescătoare ale constantei k și vitezei de filtrare și scăderea rezistenței specifice de filtrare.

O evoluție similară se constată în figura 3 pentru lichidul de biosinteză a penicilinei.

Figurile 4, 5 și 6 prezintă relațiile între diluția lichidului de biosinteză și viteza globală medie de filtrare (exprimată în cantitatea de lichid de cultură filtrat/m^2h), ce corespunde și productivității filtrului. Se observă creșteri de pînă la 65% pentru tetraciclină, 100% pentru oxitetraciclină și 30% pentru penicilină.

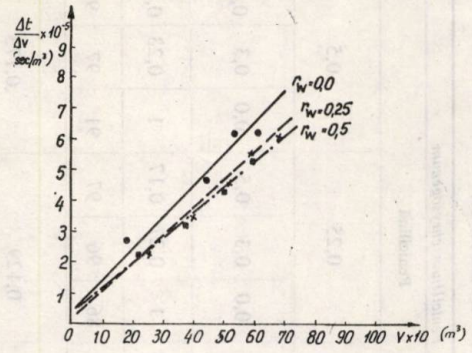


Fig. 3. Determinarea experimentală a constantelor filtrării lichidului de biosinteză a penicilinei; r_w — raportul de diluție inițială apă : lichid cultură (w/v_b).

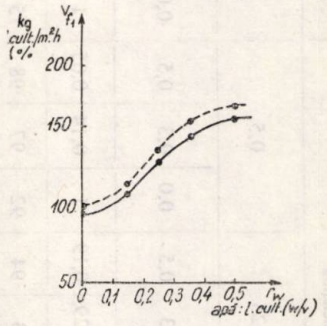


Fig. 4. Relația viteză de filtrare—diluarea lichidului de cultură (tetraciclină); v_f — viteza de filtrare, r_w — raportul de diluție apă : lichid cultură (w/v_b):

— v_f, kg/m² h, – – – v_b, %

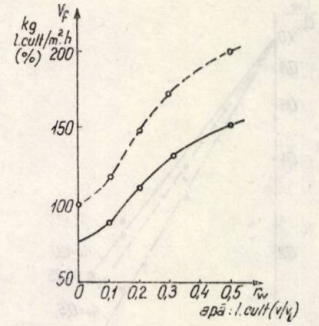


Fig. 5. Relația viteză de filtrare—diluarea lichidului de cultură (oxitetraciclină);

v_f — viteza de filtrare, r_w — raportul de diluție apă : lichid cultură (w/v_b):

— v_f, kg/m²h, – – – v_f, %

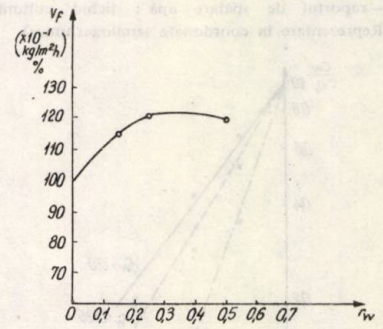


Fig. 6. Relația viteză de filtrare—diluarea lichidului de cultură (penicilină):

v_f — viteza de filtrare, kg/m²h (%), r_w — raportul diluție apă : lichid cultură (w/v_b);

Viteza de filtrare a lichidului de cultură a penicilinei este superioară de peste 10 ori celor corespunzătoare tetraciclinei și oxitetraciclinei.

Pentru lichidele de biosinteză a tetraciclinei și oxitetraciclinei, ridicarea temperaturii de la 25 la 35°C a dus la mărirea vitezei globale medii de filtrare cu peste 60%.

În tabelul 1 se prezintă constantele caracteristice filtrării lichidelor de biosinteză a celor trei antibiotice, influența variației temperaturii de lucru și diluării inițiale. Ca și în figurile prezentate, se observă caracteristici asemănătoare pentru lichidele de biosinteză a tetraciclinei și oxitetraciclinei (determinate de asemănări între producători, similarități în compoziția mediilor nutritive, biosinteză, proprietățile antibioticului produs).

În schimb, lichidul de biosinteză a penicilinei, deosebindu-se de acestea în toate aceste privințe, are caracteristici esențial diferite, mult superioare. Constanta k este de circa 40 de ori mai mare, iar

Tabelul 1

CONSTANTELE CARACTERISTICE FILTRĂRII LICHIDELOR DE BIOSINTEZĂ A TETRACICLINEI, OXITETRACICLINEI ȘI PENICILINEI. INFLUENȚA VARIAȚIEI TEMPERATURII DE LUCRU ȘI A DILUĂRII INIȚIALE A LICHIDULUI DE CULTURĂ.

Producător	*Streptomyces aureofaciens*				*Streptomyces rimosus*				*Penicillium chrysogenum*		
Antibiotic produs	Tetraciclină				Oxitetraciclină				Penicilină		
Raport diluție : apă / l. cultură (w/v_b)	0,0		0,25	0,5	0,0		0,25	0,5	0,0	0,25	0,5
Temperatura de lucru, °C	25	35	25	25	25	35	25	25	25	25	25
Constanta de filtrare $k \times 10^7$, m²/s	3,05	7,87	3,78	4,13	2,78	7,12	3,66	4,16	139	151	157
Rezistența specifică a reziduului micelian $\alpha_R \times 10^{-11}$, m/kg	37	18	30	27	30	15	23	20	1,04	0,96	0,92
Observații	S-a adăugat adjuvant (Dicalite), în proporție de 3% (g/v lichid cultură)										

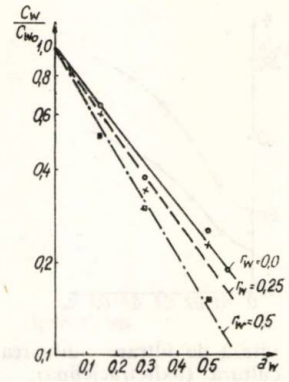


Fig. 7. Curbele de epuizare a miceliului la diferite diluţii iniţiale ale lichidului de cultură şi aceleaşi rapoarte de spălare (tetraciclină):

C_w — concentraţia antibioticului în apa de spălare; C_{w_0} — concentraţia antibioticului în filtrat; r_w — raportul de diluţie apă — lichid cultură (w/v_b); a_w — raportul de spălare apă : lichid cultură (w/v_b) (Reprezentare în coordonate semilogaritmice).

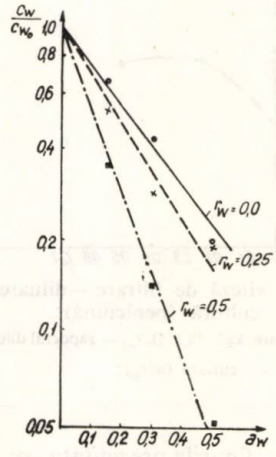


Fig. 8. Curbele de epuizare a miceliului la diferite diluţii iniţiale ale lichidului de cultură şi aceleaşi rapoarte de spălare (oxitetraciclină):

C_w — concentraţia antibioticului în apa de spălare; C_{w_0} — concentraţia antibioticului în filtrat; r_w — raportul de diluţie apă: lichid cultură (v/v); a_w — raportul de spălare apă : lichid cultură (w/v_b), (Reprezentare în coordonate semilogaritmice).

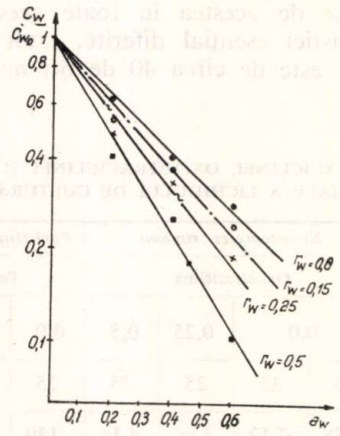


Fig. 9. Curbele de epuizare a miceliului la diferite diluţii iniţiale ale lichidului de cultură şi aceleaşi rapoarte de spălare (penicilină);

C_w — concentraţia antibioticului în apa de spălare; C_{w_0} — concentraţia antibioticului în filtrat; r_w — raportul de diluţie apă : lichid cultură (w/v); a_w — raportul de spălare apă : lichid cultură (w/v_b). (Reprezentare în coordonate semilogaritmice).

Tabelul 2

VALORI UTILIZATE LA TRASAREA CURBELOR DE EPUIZARE A MICELIULUI PENTRU DIFERITE DILUŢII ALE LICHIDULUI DE CULTURĂ ŞI ACELEAŞI RAPOARTE DE SPĂLARE. RELAŢIA ÎNTRE DILUAREA LICHIDULUI DE CULTURĂ, SPĂLAREA REZIDUULUI MICELIAN ŞI RANDAMENTUL FILTRĂRII. INFLUENŢA DILUĂRII LICHIDULUI DE CULTURĂ ASUPRA CONSTANTEI DE PROPORŢIONALITATE A SPĂLĂRII. C_w, C_{w_0} — CONCENTRAŢIA DE ANTIBIOTIC ÎN APELE DE SPĂLARE, RESPECTIV ÎN FILTRAT.

Producător	*Streptomyces aureofaciens*												*Streptomyces rimosus*										*Penicillium chrysogenum*									
Antibiotic produs	Tetraciclină												Oxitetraciclină										Penicilină									
Raport diluţie: apă/l. cultură (w/v_b)	0,0			0,25			0,5			0,0			0,25			0,5			0,0			0,25			0,5						
Raport spălare reziduu micelian apă/l. cultură (w/v_b)	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3	0,5
$\frac{C_w}{C_{w0}}$	1	0,38	0,25	1	0,34	0,22	1	0,3	0,15	1	0,42	0,2	1	0,29	0,19	1	0,14	0,05	1	0,4	0,28	1	0,27	0,17	1	0,23	0,104			
Randamentul filtrării, %	80	91	92	87	95	96	91	97	97,5	78	90	92	86	93	94	92	97	98	75	90	91	86	96	97	91	97	98			
Constanta de proporţionalitate a spălării, $k'w$	0,247			0,273			0,333			0,293			0,349			0,580			0,097			0,129			0,173					
Observaţii	S-a adăugat adjuvant (Dicalite) în proporţie de 3% (g/v lichid cultură)																														

rezistența specifică la filtrare de circa 30 de ori mai mică.

Efectul diluării lichidului de cultură în raport de pînă la 0,5 (w/v_b) este pozitiv, manifestîndu-se prin creșterea constantei k de 1,35 ori pentru tetraciclină, de 1,5 ori pentru oxitetraciclină, și de 1,13 ori pentru penicilină. Rezistența specifică la filtrare scade corespunzător în același raport.

La ridicarea temperaturii de la 25 la 35°C, se remarcă un efect favorabil, important, constanta k crescînd de 2,5 ori, iar rezistența specifică la filtrare micșorîndu-se de 2 ori, pentru lichidele de biosinteză a oxitetraciclinei și tetraciclinei.

Îmbunătățirea caracteristicilor filtrării prin diluare inițială și creșterea temperaturii de lucru se explică prin reducerea viscozității fazei lichide, mărind astfel capacitatea acesteia de a trece prin porii reziduului solid. Încălzirea are și un efect coagulant, aglomerînd particulele fine și mărind astfel granulometria și permeabilitatea fazei solide [2, 7, 8].

Materialul adjuvant adăugat lichidelor de biosinteză a tetraciclinei și oxitetraciclinei, are o acțiune adsorbantă, mărind permeabilitatea fazei solide [2, 7, 8]. Aceasta a determinat valori de peste 6 ori mai mici ale rezistenței de filtrare, în comparație cu cele determinate pentru lichide de biosinteză similare, în care nu s-a adăugat adjuvant [3].

Calculul valorilor constantei v_0, direct proporțională cu rezistența de filtrare a materialului și stratului filtrant, a dus la valori de $9{,}95.10^{-4}$ m (tetraciclină) $9{,}05.10^{-4}$ m (oxitetraciclină) și $1{,}45.10^{-3}$ m (penicilină). Această rezistență este, deci, neglijabilă față de cea opusă de reziduul micelian.

În figurile 7, 8, 9 se prezintă curbele de epuizare a reziduului micelian la diferite diluții ale lichidului de cultură (domeniul 0,0—0,5 v/v) și aceleași rapoarte de spălare. În coordonate semilogaritmice $\lg\frac{C_w}{C_{w_0}} = f(a_w)$, acestea au aspectul unor drepte și se observă creșterea pantei dreptelor odată cu diluarea, corespunzînd unei mai bune epuizări a miceliului.

Tabelul 2 completează și concretizează aceste observații. Se observă creșterea cu diluarea a valorilor constantei de proporționalitate a spălării de 1,35 ori (tetraciclină), de 2 ori (oxitetraciclină) și de 1,8 ori (penicilină), indicînd recuperarea unei cantități superioare de antibiotic pentru aceleași cantități de lichid de spălare.

În tabel se prezintă și relația dintre diluția lichidului de cultură, spălarea reziduului micelian și randamentul filtrării, relație în perfectă concordanță cu observațiile menționate. Se observă că aceleași creșteri ale randamentului se pot obține fie prin diluția redusă și spălarea avansată, fie prin diluție mai mare și spălare redusă, cantitatea totală de apă introdusă fiind aceeași.

O diluare avansată este preferabilă utilizării unui raport mai mare de spălare, prevenind eventuale pierderi de antibiotic ce s-ar datora unei spălări ineficiente, fapt menționat și de Okabe și Aiba [2]. Efectul pozitiv al diluării lichidelor de cultură asupra randamentului filtrării se poate explica astfel: pe de o parte, reducerea viscozității fazei lichide și mărirea gradientului de concentrație între filmul de lichid aderent fragmentelor miceliene și masa totală a lichidului intensifică transferul de masă, mărind randamentul filtrării propriu-zise; pe de altă parte, viscozitatea mai redusă a filtratului mărește intensitatea amestecării acestuia cu lichidul de spălare în porii stratului de reziduu micelian, factor pozitiv și determinant al eficienței spălării [8]. Experiențele de filtrare a lichidului de cultură și de spălare a reziduului micelian la temperatura de 35°C, față de 25°C, pentru tetraciclină și oxitetraciclină au evidențiat creșteri de circa 1,3 ori ale constantei de spălare și ale randamentului filtrării cu 5—6%.

Explicația constă atît în intensificarea transferului de masă ca efect direct al creșterii temperaturii, cît și în reducerea viscozității fazei lichide.

Rezultatele obținute în experiențele de laborator au fost verificate în instalație pilot și aplicate industrial.

Concluzii

Studiul efectuat a permis următoarele:

— Determinarea constantelor caracteristice filtrării lichidelor de biosinteză industrială și spălării reziduurilor miceliene pentru tetraciclină, oxitetraciclină și penicilină. Datele obținute pot servi proiectării unor noi utilaje și instalații de filtrare, cît și evaluării mai exacte a productivității și performanțelor posibile pentru instalațiile industriale în funcțiune.

— Evidențierea și precizarea rolului pozitiv al diluării inițiale în filtrarea lichidelor de biosinteză a acestor antibiotice, al creșterii temperaturii de lucru și al adăugării de adjuvant, în cazul tetraciclinei și oxitetraciclinei.

S-au stabilit procedee și parametri tehnologici ce permit creșterea vitezei și randamentului de filtrare, reducînd corespunzător prețul de cost și mărind productivitatea instalațiilor.

Bibliografie

1. Podbielniak, W. J., Kaiser, H. R., Ziegenhorn, G. J., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **66**, nr. 100, 1970.
2. Okabe, M., Aiba, S., J Ferment. Technol., **52**, nr. 10, 1974, p. 759.
3. Jukovskaia, S. A., Linkova, O. S., Antibiotiki, **20**, nr. 3, 1975, p. 217.
4. *** Notice d'utilisation du filtre laboratoire, CECA International, S. A. Geneva, 1969.
5. Jukovskaia, S A., Linkov, G. S., Him. — Farm. J., **2**, nr. 10, 1968, p. 50.
6. Pavlov, K. F., Romankov, P. G., Noskov, A. A., Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică (trad. din l. rusă după ediția a VII-a), Ed. tehnică, București, 1972, p. 135.
7. Bratu, Em. A., Operații și utilaje în industria chimică, ed. a II-a, vol. I, Ed. tehnică, București, 1969, p. 561.
8. Jujikov, V. A., Filtrarea (trad. din l. rusă), Ed. tehnică, București, 1962, p. 16, 135, 168.

* * *

VICTOR I. POP

Eliminarea acizilor sulfonici prin precipitare cu clorură de calciu din ape reziduale

D. C. 628.543:665.64

The sulphonic lye solution resulting from the neutralization of the transformer oil is quite rich in sulphonic acids, which considerably diminishes the purification efficiency of the stages of treatment of residual waters. In order to reduce the concentration of sulphonic acids within residual waters, the author resorted to the elimination of sulphonic acids by treatment with calcium chloride, and he established the optimum sphere of action of the *p*H and the amount of reagents required. The use of calcium chloride ensures a higher purification. The resulting sludge is dehydrated by centrifugation. Investigations by IR spectrometry have allowed for the determination of a mechanism for the removal of sulphonic acids.

În procesul de rafinare acidă a uleiurilor se formează diferite tipuri de acizi sulfonici [1, 2]. Acizii sulfonici solubili în apă, rămaşi în uleiul acid după separarea gudroanelor, se extrag cu soluţie de hidroxid de sodiu. Leşia sulfonică rezultată produce contaminarea cu acizi sulfonici a apelor reziduale provenite din rafinării.

Acizii sulfonici, datorită proprietăţilor lor tensioactive, duc la emulsionarea produselor petroliere insolubile şi la stabilizarea emulsiilor în canalele colectoare ale apelor reziduale. Prin acest efect se micşorează considerabil eficienţa de epurare a etapelor de tratare a apelor reziduale. Într-o lucrare anterioară [3] s-a constatat că epurarea chimică nu este afectată de prezenţa acizilor sulfonici în concentraţie de pînă la 10 mg/dm³

Schindler [4] descrie o metodă pentru tratarea soluţiilor apoase concentrate de sulfonaţi solubili în apă. În principiu, procedeul implică precipitarea acizilor sulfonici ca săruri insolubile de calciu, cu ajutorul laptelui de var, urmată, în caz de nevoie, de îndepărtarea materiilor colorate prin coagulare cu sulfat feros.

Kresta şi Koubik [5] au constatat că folosind hidroxidul de calciu este posibil să se îndepărteze *n*-dodecilbenzensulfonatul de sodiu din apele reziduale în proporţie de 50%. Prin utilizarea clorurii de calciu, randamentul de eliminare a detergentului a atins 95%.

În această lucrare s-a cercetat efectul de epurare a clorurii de calciu faţă de acizii sulfonici conţinuţi în leşia sulfonică provenită de la neutralizarea uleiului de transformator.

Partea experimentală

Clorura de calciu, $CaCl_2$, s-a utilizat sub formă de soluţie de 34% .

Ca reactiv de corectare a *p*H-ului s-a utilizat acid sulfuric 10 N.

Încercările de precipitare s-au executat la un agitator cu turaţie reglabilă. După adaosul de clorură de calciu, mediul a fost corectat la *p*H-ul dorit, iar amestecul rezultat s-a agitat puternic timp de 2 min. După oprirea agitării, proba de leşie s-a centrifugat 15 min cu 2 000 rot./min, recoltîndu-se probe de supernatant, care apoi s-au supus analizei pentru determinarea concentraţiilor remanente de acizi sulfonici.

Dozarea acizilor sulfonici s-a efectuat după metoda descrisă în STAS 7576—66.

Pentru determinarea *p*H-ului s-a utilizat un *p*H-metru Carlo Erba model CE 201.

În cercetările întreprinse s-a lucrat cu mai multe probe de leşie sulfonică, ale căror caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE LEŞIEI SULFONICE

Indicatori	Proba de leşie sulfonică tip		
	„A"	„B"	„C"
*p*H	9,0	12,4	12,2
Acizi sulfonici, mg/dm³	20 000	6 400	1 650
Alcalinitate liberă (p), mg NaOH/dm³	40	6 500	2 900
Alcalinitate totală (m), mg NaOH/dm³	600	7 300	3 700
SO_4^{--}, mg/dm³	58 000	23 000	20 000

În figura 1 se prezintă diagrama *p*H-ului optim de precipitare. S-a lucrat cu leşiile sulfonice „A" şi „B", utilizînd clorura de calciu, în doze de 40 000, respectiv 12 800 mg Ca^{2+}/dm³. Alura curbelor obţinute atestă că *p*H-ul optim de precipitare se situează la 6.

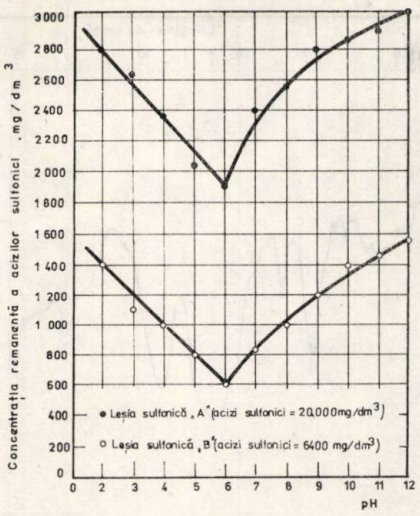


Fig. 1. Diagrama *p*H-ului optim de precipitare

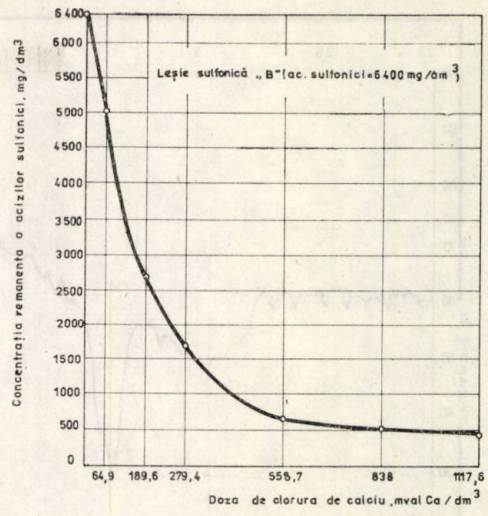


Fig. 3. Diagrama dozei optime de clorură de calciu

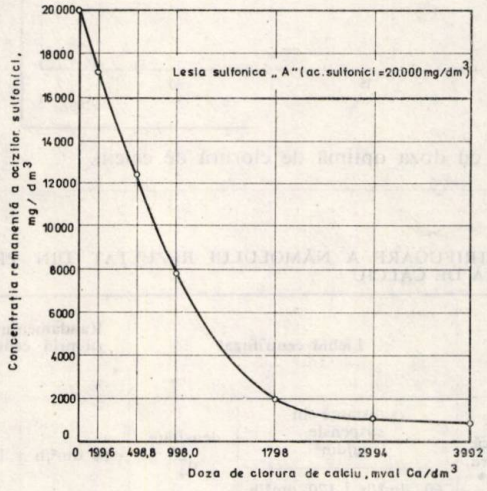


Fig. 2. Diagrama dozei optime de clorură de calciu

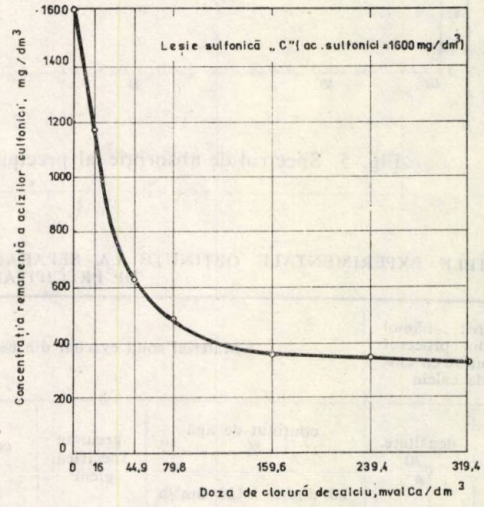


Fig. 4. Diagrama dozei optime de clorură de calciu

S-a procedat apoi la stabilirea dozelor optime de clorură de calciu, lucrîndu-se cu leșii sulfonice cu încărcări diferite, în funcție de conținutul inițial de acizi sulfonici (fig. 2, 3, 4).

Din datele experimentale rezultă că randamentul epurării prin precipitare cu clorură de calciu depinde de concentrația inițială a acizilor sulfonici, fiind mai redus în cazul leșiei sulfonice cu încărcare mică.

În continuare s-au întreprins cercetări de spectrofotometrie în IR, pentru a lămuri modul de eliminare a acizilor sulfonici din leșie prin tratare cu clorură de calciu. Pentru studiul spectrometric în IR s-a utilizat un spectrofotometru Specord IR—71, folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu. S-a lucrat cu leșie „C" folosind doza de 3 200 mg Ca^{2+}/dm^3, la *p*H = 6. Spectrul precipitatului astfel obținut este prezentat în figura 5.

Precipitatul este constituit din săruri ale acizilor sulfonici caracterizați prin benzile de valență asimetrică de la 1 180 cm^{-1} și simetrică de la 1 050 cm^{-1} [6, 7, 8]. Restul organic este constituit din elemente alifatice caracterizate prin benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență simetrice și asimetrice ale grupărilor metilen (—CH_2—) și metil (—CH_3), situate în domeniul 2 800—3 000 cm^{-1}, precum și benzile de deformare de la 1 450 (—CH_3 asimetric și —CH_2—) și 1 380 cm^{-1} (—CH_3 simetric) [6]. Nu sînt excluse în acest caz și resturi de hidrocarburi aromatice în cantități relativ mici care ar putea apărea prin benzile de schelet de la 1 600 și 1 500 cm^{-1}, precum și de deformare —CH în afara planului nucleului benzenic de la 700—900 cm^{-1} [6].

O altă direcție în care s-au îndreptat preocupările autorului a fost stabilirea posibilității de deshidratare a precipitatului obținut. Încercările de deshidratare s-au executat cu o centrifugă orizontală cu melc, de mică capacitate, folosită pentru experimentări la scară-pilot, model Sharples Super-D-Canter, mărimea P-600 (diametrul cilindrului = 152 mm). Schema de principiu a centrifugei a fost dată în altă parte [9]. Turația de regim a centrifugei a fost de 3 000 rot/min. S-a lucrat cu proba de leșie „B", avînd o concentrație în acizi sulfonici de 6 400 mg/dm^3, la *p*H = 6, doza de clorură de calciu fiind 12 800 mg Ca^{2+}/dm^3.

S-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale materialului solid și lichid evacuat din centrifugă și s-a calculat eficacitatea separării prin centrifugare, sau gradul de recuperare a materialelor solide din

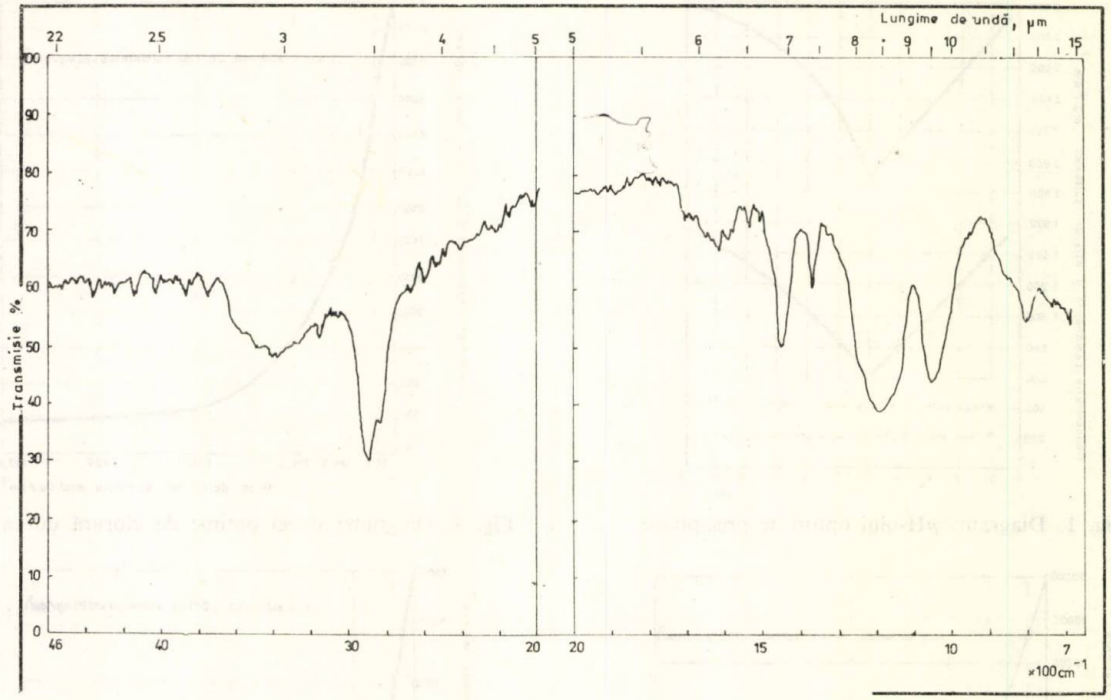


Fig. 5. Spectrul de absorbție al precipitatului obținut cu doza optimă de clorură de calciu.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA SEPARAREA PRIN CENTRIFUGARE A NĂMOLULUI REZULTAT DIN PROCESUL DE PRECIPITARE CU CLORURĂ DE CALCIU

Alimentare: nămol rezultat din procesul de precipitare cu clorură de calciu		Material solid evacuat din centrifugă					Lichid centrifugat			Randamentul separării prin centrifugare, %	
substanță uscată, %	densitate, d_4^{20}	conținut de apă %		greutate specifică, g/cm³	cenușă, %	putere calorifică superioară, kcal/kg*	substanțe în suspensie, mg/dm³		densitate, d_4^{20}	60 dm³/h	120 dm³/h
		60 dm³/h	120 dm³/h				60 dm³/h	120 dm³/h			
4,2	1,062	48,1	49,0	1,572	74,1	1240	1870	2510	1,0412	96,0	94,7

* Determinarea s-a făcut pe substanța uscată

nămol, exprimat în procente, folosind relația dată anterior [9].

Rezultatele obținute sînt sistematizate în tabelul 2. Se constată că prin centrifugarea nămolului rezultat din procesul de precipitare cu clorură de calciu, care are un conținut în substanță uscată de 4,2%, iar debitele de alimentare de 60 și 120 dm³/h, s-au obținut sedimente evacuate cu un conținut de apă de 48,1 respectiv 49,0 % și concentrații de solide în lichidul centrifugat de 1 870, respectiv 2 510 mg/dm³, ceea ce a dus la obținerea unor eficiențe ridicate (96—94,7%). În consecință, acest tip de nămol poate fi deshidratat cu rezultate bune prin centrifugare.

Concluzii

Leșia sulfonică, provenită de la neutralizarea uleiului de transformator, reprezintă principala sursă de impurificare cu acizi sulfonici a efluenților de rafinărie. Pentru reducerea impurificării cu acizi sulfonici a apelor reziduale afluente la instalația de epurare convențională la un nivel acceptabil, s-a experimentat eliminarea acizilor sulfonici prin tratare cu clorură de calciu, stabilindu-se domeniul optim de *p*H și dozele necesare de reactivi. Utilizarea clorurii de calciu asigură un efect de epurare avansat. Nămolul rezultat a fost deshidratat prin centrifugare. Cercetările cu ajutorul spectrometriei în IR au permis stabilirea mecanismului de îndepărtare a acizilor sulfonici.

Bibliografie

1. Sperling, R., Ind. Eng. Chem., **40**, nr. 5, 1948, p. 890.
2. Lewicki, L. și Tomasik, Z., Chim. Ind. vol. 92, nr. 345, 1964, p. 155
3. Pop, V. I., Cercetări privind coagularea apelor reziduale din rafinăriile de petrol III. Efectele acizilor sulfonici în coagularea apelor reziduale. A 4-a Conferință republicană de chimie fizică și aplicată, București, 2—5 sept. 1974.
4. Schindler, H., Petroleum Refiner, 28, nr. 10, 1949, p. 152.
5. Kresta, V. și Koubik, M. Chemicky Prumysl, **14**, nr. 16, 1964, p. 287.
6. Colthup, N. B., Daly, L. H. și Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New-York, London, 1964.
7. Jander, J. și Hazeldine, R. N. J., Chem. Soc., 1954, p. 919.
8. Detoni, Hadzi, D. Infrared Spectra of some Sulphur-oxygen Compounds.
9. Pop, V. I. și Zamfirache, R. Aspecte privind epurarea mecanochimică a apelor reziduale dintr-o uzină de cauciuc. Deshidratarea nămolurilor reziduale. Rev. Ch im. 28, nr. 11 1977, p.

* * *

DIANA MOISIL
DAN ANGHELESCU
DORIN MITAN

Unele aspecte privind adaptarea metodei elipsometrice la studiul proceselor de coroziune

D. C. 621.193

In order to obtain from ellipsometric data reliable values of the film parameters n, k, d, it is necessary to accurately determine the optical constants of the base specimen. An ellipsometric method is given for determining the optical constants of the free-film surface of each specimen without removing the natural oxide film. The correction of the cell window effect is also discussed.

Procesele de coroziune a metalelor, ca şi cele de control al coroziunii, cum ar fi, de exemplu, inhibarea acestor fenomene, se desfăşoară în zona de contact dintre metal şi mediul înconjurător. În interacţiunea metal-mediu sînt implicate stratul de tranziţie de la suprafaţa metalului, produs prin prelucrarea acestuia, precum şi eventualele filme superficiale, fie preexistente, fie dezvoltate chiar în cursul acestor procese. De aceea, controlul proceselor de coroziune constă în urmărirea evoluţiei zonei de interacţiune dintre metal şi mediu, informaţia fiind dată de variaţia în timp a parametrilor caracteristici acestei zone de contact. Metodele cele mai adecvate de investigare a desfăşurării proceselor de coroziune sînt acelea care permit surprinderea pe întreaga adîncime a unui număr suficient de parametri caracteristici ai acestei zone, cu maximum de precizie şi sensibilitate, în mod nedistructiv şi cu un timp de răspuns cît mai redus. Asemenea metode permit ca, pe baza urmăririi desfăşurării „in situ" a proceselor de coroziune, să se poată schiţa un model de cinetică al acestora cît mai apropiat de realitate şi să se imagineze astfel soluţiile de inhibare cele mai eficiente. Printre metodele care satisfac optim cerinţele puse se numără şi metoda elipsometrică.

În principiu, metoda elipsometrică se bazează pe fenomenul de reflexie a unei unde luminoase plane, practic monocromatice, care se găseşte într-o stare de polarizare pură [6]. Procesul de reflexie are un caracter complex, unda pătrunzînd în întreaga adîncime a zonei de interacţiune metal-soluţie, inclusiv stratul superficial de tranziţie. Unda reflectată se găseşte într-o stare de polarizare diferită de cea a undei incidente, în modificările de stare imprimîndu-se informaţia asupra stării zonei superficiale a specimenului studiat.

În unda electromagnetică luminoasă reflectată pe o suprafaţă, vectorul intensitatea cîmpului electric $\bar{E}_r$ se poate descompune în două componente:

$$\bar{E}_r = \bar{E}_{rp} + \bar{E}_{rs}, \tag{1}$$

$\bar{E}_{rp}$ fiind componenta conţinută în planul de incidenţă, iar $\bar{E}_{rs}$, cea perpendiculară pe planul de incidenţă. Admiţînd o undă incidentă monocromatică cu frecvenţa unghiulară ω, E_{rp} şi E_{rs} sînt de forma:

$$E_{rp} = a_r \exp i(\omega t - \bar{K}\,\bar{r} + \delta_{rp}) \tag{2}$$

$$E_{rs} = b_r \exp i(\omega t - \bar{K}\,\bar{r} + \delta_{rs}) \tag{3}$$

Raportul relaţiilor anterioare, care nu mai conţine variabilele independente $\bar{r}$ şi t:

$$\frac{E_{rp}}{E_{rs}} = \frac{a_r}{b_r} \exp i\,(\delta_{rp} - \delta_{rs}), \tag{4}$$

defineşte complet starea de polarizare a luminii reflectate.

O relaţie analogă cu (4) se poate scrie şi pentru unda incidentă:

$$\frac{E_{ip}}{E_{is}} = \frac{a_i}{b_i} \exp i\,(\delta_{ip} - \delta_{is}) \tag{5}$$

Împărţind (4) la (5) se obţine relaţia fundamentală a elipsometriei:

$$tg\,\Psi \exp i\Delta = \frac{E_{rp}\,E_{is}}{E_{rs}\,E_{ip}}, \tag{6}$$

în care defazajul Δ are expresia:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} - (\delta_{ip} - \delta_{is}). \tag{7}$$

Mărimile Ψ şi Δ, numite mărimi elipsometrice, prezintă o importanţă deosebită, deoarece sînt cele direct accesibile experimental în măsurătorile efectuate cu elipsometrul. Starea luminii reflectate fiind determinată de unghiul de incidenţă φ_0 a luminii pe specimen, de lungimea de undă a radiaţiei λ, precum şi de indicii de refracţie şi de grosimea materialelor care formează zona de interacţiune, de indicele de refracţie al metalului şi de cel al mediului ambiant, mărimile Ψ şi Δ depind de toţi aceşti parametri. În cazul materialelor absorbante, indicele de refracţie este o mărime complexă: $\tilde{n} = n - ik$, mărimile n şi k numindu-se adesea constante optice. Astfel:

$$tg\,\Psi \exp i\,\Delta = f(n_0,\ \varphi_0,\ \lambda,\ n_j,\ k_j,\ d_j). \tag{8}$$

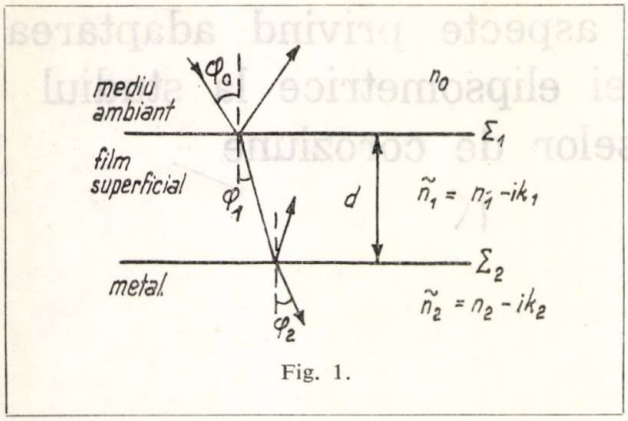


Fig. 1.

j luînd diferite valori, după numărul straturilor existente în zona de contact. Forma funcției f depinde, așadar, de numărul straturilor existente. În cazul cel mai simplu, al unui singur film omogen, cu fețe plane și paralele (fig. 1), de grosime d și constante optice n_1, k_1, ecuația fundamentală a elipsometriei devine:

$$tg\,\Psi\,exp\,i\,\Delta = \frac{\tilde{r}_{p1} + \tilde{r}_{p2}\,exp\,(-i\,\tilde{\beta})}{1 + \tilde{r}_{p1}\,\tilde{r}_{p2}\,exp\,(-i\,\tilde{\beta})} \cdot \frac{1 + \tilde{r}_{s1}\,\tilde{r}_{s2}\,exp\,(-i\tilde{\beta})}{\tilde{r}_{s1} + \tilde{r}_{s2}\,exp\,(-i\,\tilde{\beta})} \qquad (9)$$

unde

$$\tilde{\beta} = \frac{4\pi}{\lambda}\,d\,(\tilde{n}_1^2 - n_0^2\,\sin^2\,\varphi_0)^{\frac{1}{2}}, \qquad (10)$$

iar $\tilde{r}$ sînt coeficienții complecși ai lui Fresnel, indicii 1 și 2 ai acestora referindu-se la suprafețele Σ_1, respectiv Σ_2 pe care are loc reflexia. Astfel, coeficienții $\tilde{r}_{p1}$, $\tilde{r}_{s1}$ depind de indicii n_0, $\tilde{n}_1$ și unghiul φ_0, iar coeficienții $\tilde{r}_{p2}$, $\tilde{r}_{s2}$ depind de indicii $\tilde{n}_1$, $\tilde{n}_2$ și unghiul φ_0; trebuie menționat că unghiurile φ_1 și φ_2 se pot exprima în funcție de unghiul φ_0, din relația lui Snellius.

Determinarea constantelor optice ale substratului

Aflarea constantelor optice și a grosimii filmului superficial implică utilizarea ecuației (9), în care toate celelalte mărimi sînt cunoscute. Dacă măsurarea mărimilor Ψ, Δ și φ_0 se efectuează suficient de precis cu elipsometrul, iar determinarea indicelui n_0 se realizează comod cu un refractometru, în schimb obținerea valorilor n_2 și k_2 întîmpină numeroase dificultăți. După cum este binecunoscut, orice suprafață metalică este acoperită cu un film, care poate fi de prelucrare, de oxid sau de gaz absorbit. Îndepărtarea unui astfel de film se poate face, așa cum arată Kruger [2], fie într-un vid ultraînalt, de ordinul a 10^{-10} torr, fie prin tehnici de reducere electrochimică, ambele metode necesitînd, însă, o aparatură complicată și costisitoare. Ignorarea existenței acestui film sau neluarea de suficiente precauții pentru înlăturarea lui au dus la valori citate în literatură care variază într-un domeniu larg, pentru același metal [3, 4, 5]. Cu atît mai puțin nu se pot găsi valori univoce pentru aliaje, cum ar fi oțelul, constantele optice depinzînd de compoziția chimică și structurală exactă, de prelucrarea anterioară, care poate influența structura etc. În aceste condiții apare evidentă necesitatea măsurării constantelor n_2 și k_2 pentru fiecare tip de specimen cercetat, datele din literatură avînd numai caracter orientativ.

Soluția propusă de autori constă în determinarea constantelor n_2 și k_2 în condițiile existenței pe suprafața metalului a unui film de natură cunoscută. În acest scop se măsoară experimental mărimile elipsometrice Δ și Ψ pentru specimene menținute în aer ($n_0 = 1$), la un anumit unghi de incidență φ_0. Se observă că starea superficială a specimenelor trebuie să corespundă exigențelor metodei elipsometrice, adică suprafața să fie perfect plană și, printr-o șlefuire mecanică, să reflecte specular lumina. Se procedează apoi la o degresare îngrijită a eșantionului, operație care constă din două, trei cicluri de spălări în benzen sau eter de petrol, alcool etilic, acetonă. Astfel, se poate adopta pentru eșantionul studiat, cu minimum de aproximație, modelul unui metal acoperit de un film omogen, așa cum se arată în figura 1; asupra naturii filmului, datorită prelucrării și menținerii specimenului în atmosferă, de cele mai multe ori se poate face presupunerea că este de oxid, pentru care se cunoaște din tabele indicele de refracție.

Obținerea valorilor urmărite n_2 și k_2 este grevată, însă, de două dificultăți. Pe de o parte, există doar două ecuații, care leagă Ψ și Δ de restul mărimilor și trei necunoscute, n_2, k_2, precum și grosimea filmului d. Pe de altă parte, sînt cunoscute din ecuația (9) formule pentru mărimile elipsometrice Ψ și Δ în funcție de λ, n_0, φ_0, n_1, n_2, k_2 și d, explicitarea necunoscutelor în raport cu mărimile măsurate nefiind posibilă.

În această situație s-au calculat, cu valori λ, φ_0, n_0, n_1, k_1 date, cupluri de valori Δ_c și Ψ_c variind, în limite nu prea largi, mărimile n_2, k_2 și d. Pe măsură ce valorile Δ_c și Ψ_c se apropiau de cele determinate experimental, fluctuațiile constantelor optice ale suportului, cît și ale grosimii filmului erau făcute din ce în ce mai mici, restrîngîndu-se domeniul de variație pînă ce se ajungea la valori n_2, k_2 și d, cărora le corespundeau valori Δ_c și Ψ_c compatibile cu mărimile elipsometrice stabilite experimental. Rezultatele nu sînt, de la început, semnificative fără rezerve, deoarece la grosimi mici ale filmului este dificilă și nu întotdeauna univocă atribuirea exactă a cuplului Δ, Ψ măsurat experimental unei anumite combinații n_2, k_2, d. S-au variat apoi datele de intrare n_1 și k_1, în limite găsite în literatură. La unii oxizi, $k_1 = 0$, ceea ce reduce numărul de căutări.

Pentru rafinarea rezultatelor s-a repetat procedeul descris anterior, efectuîndu-se calcule pentru alte două unghiuri de incidență φ_0' și φ_0''. Analog, s-a căutat ansamblul valorilor n_2, k_2, d care concordă cu rezultatele experimentale Δ și Ψ corespunzătoare unghiurilor φ_0' și φ_0''. Rezultatele sînt considerate corecte și sînt acceptate drept caracteristici ale suportului și filmului, dacă se regăsesc aceleași constante optice și aceeași grosime a filmului ca și pentru unghiul φ_0. Calculele mărimilor Δ_c, Ψ_c au fost efectuate pe calculator, algoritmul utilizat fiind descris în FORTRAN și rulat pe calculatorul FELIX C-256.

În tabelul 1 sînt date rezultatele obținute pentru trei specimene de oțel OL 34 cu aceeași prelucrare

Tabelul 1

φ_0 (°)	Δ (°)	Ψ (°)	n_1	n_2		k_2		d (Å°)	
				$k = 0$	$k = 0{,}3$	$k = 0$	$k = 0{,}3$	$k = 0$	$k = 0{,}3$
67	130,5	31	2,55	2,74	2,74	3,50	3,55	17	19
68	127,5	30,5	2,55	2,74	2,74	3,50	3,55	17	19
70	121	29,7	2,55	2,73	2,74	3,50	3,55	17	19,5
67	128,4	31	2,50	2,74	2,74	3,50	3,55	25	26,5
68	125,4	30,55	2,50	2,74	2,74	3,50	3,55	25,5	28
70	118,8	29,65	2,50	2,73	2,74	3,50	3,55	25	28,5
67	131,3	31	2,50	2,73	2,74	3,50	3,54	14	15
68	128,5	30,55	2,50	2,73	2,74	3,50	3,55	13	15
70	122,1	29,55	2,50	2,73	2,74	3,50	3,54	13	15

mecanică, primele două fiind tăiate din aceeaşi tablă. Diferenţele maxime admise dintre valorile măsurate şi cele calculate, $\Delta - \Delta_c$, $\Psi - \Psi_c$, sînt egale cu dublul erorii experimentale, adică cu 0,1°. Lungimea de undă a radiaţiei utilizate este de 5461 Å. La alte eşantioane din aceleaşi table de oţel şi prelucrate identic, s-au găsit pentru necunoscutele n_2, k_2 şi d valori cuprinse în intervalele corespunzătoare din tabelul 1.

Trebuie observat că măsurătorile efectuate nu alterează cu nimic starea superficială a specimenului, acesta fiind utilizat în continuare pentru măsurători de coroziune.

Corecţia erorilor datorită celulei

Deşi cea mai mare parte a erorilor datorate instrumentului se corectează prin medierea valorilor obţinute în două cadrane, corecţia erorilor datorită celulelor nu poate fi obţinută pe această cale [9].

Studiul elipsometric al acţiunii inhibitorului implică plasarea soluţiei, în care este imersată proba, într-o celulă adecvată, fixată pe măsuţa elipsometrului. Celula trebuie să posede dimensiuni convenabile din punctul de vedere al maniabilităţii şi plasării pe măsuţa aparatului, să fie dotată cu ferestre cu feţe plane şi paralele (care să permită intrarea fasciculului luminos şi ieşirea acestuia după reflexia pe probă, fără să introducă modificări necontrolate ale direcţiei fasciculului) şi să nu schimbe compoziţia soluţiei.

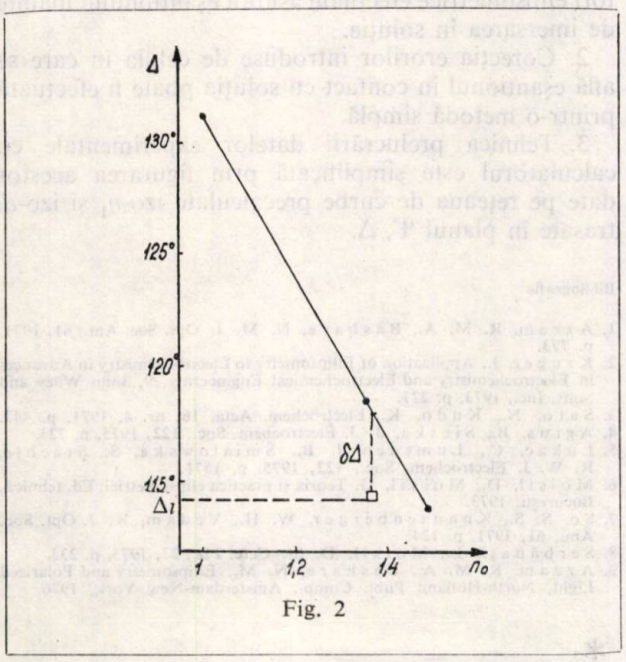


Fig. 2

Literatura semnalează [1] că celulele, chiar dacă sînt de cea mai bună calitate, introduc erori inerente care, putînd ajunge pînă la cîteva grade în Δ, se impun a fi corectate. Erorile pot fi cauzate, printre altele, de abateri de la paralelismul riguros al ferestrelor, de abateri de la incidenţa normală a luminii pe ferestre, determinate de deficienţe de montaj al ferestrelor sau de aşezare a celulei pe măsuţa elipsometrului, cît şi de birefringenţa ferestrelor indusă mecanic datorită tensiunilor care apar la sudare.

O altă sursă de erori o reprezintă citirea defectuoasă a unghiului de incidenţă în cazul suprafeţelor imersate în lichide [7].

Metoda recomandată de Azzam şi Bashara [6], de corectare a erorilor, nefiind aplicabilă în cazul celulei cu ferestre sudate, s-a recurs la următorul procedeu: s-au măsurat mărimile elipsometrice Δ şi Ψ, la mai multe specimene, în condiţiile: 1° în aer fără celulă, 2° în celulă, mediul ambiant fiind de asemenea aerul şi 3° în două lichide necorosive cu indici de refracţie diferiţi. Măsurătorile în situaţia 2° pun în evidenţă, în raport cu situaţia 1°, abaterile introduse de ferestrele celulei în aer. În cazul 3°, al specimenului imersat într-un lichid neutru, deosebirile obţinute în Δ şi Ψ exprimă atît efectul lichidului, cît şi al ferestrelor; aceste diferenţe devin apreciabile în cazul în care ferestrele nu se găsesc într-un plan vertical. Evident, lichidul fiind obligatoriu plasat în celulă, efectul propriu-zis al lichidului, limitat de plane care de regulă nu sînt perfect verticale, nu poate fi separat de cel al ferestrelor. În schimb, acest efect poate fi calculat teoretic, adică se calculează Δ_l, Ψ_l, punînd pentru indicele de refracţie n_0 valoarea indicelului de refracţie al mediului de imersie în care se vor face determinările de coroziune, iar pentru eşantion, valorile n_2, k_2, n_1, k_1, d, obţinute după prelucrarea citirilor făcute în aer.

Cu valorile experimentale Δ şi Ψ se trasează graficul dependenţei acestora de indicele de refracţie n_0, pentru fiecare eşantion în parte, ca în figura 2. Eroarea introdusă de celulă, $\delta\Delta$, este dată de diferenţa dintre Δ_l şi punctul de pe curbă corespunzător aceluiaşi indice de refracţie n_0.

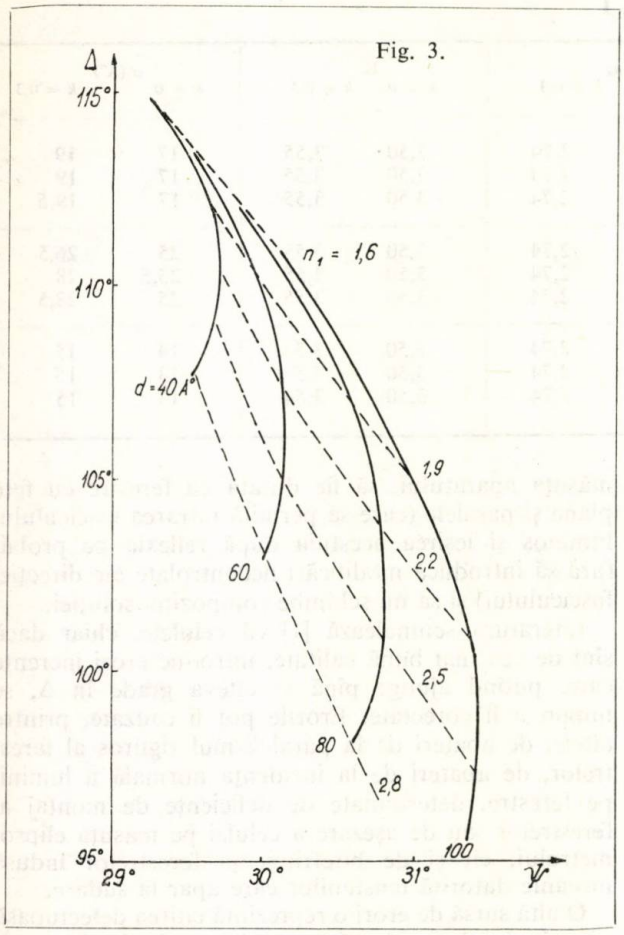


Fig. 3.

Prelucrarea datelor experimentale

Din măsurători elipsometrice se pot obține constantele optice și grosimea filmului format pe suprafața unui metal într-un proces de coroziune sau de inhibare a acesteia. La rîndul lor, valorile constantelor optice pot da informații asupra naturii filmului. Necunoscutele n_1, k_1 și d din ecuația elipsometrică (9) pot fi stabilite pe calculator, cu un program de căutare [8]. Inconvenientul metodei constă în timpul relativ mare de lucru la calculator, mai ales în cazul urmăririi cineticii filmului pe baza unui număr mare de determinări. Într-o serie de lucrări, în special mai vechi, se obțineau informații numai din urmărirea defazajului Δ, întrucît în aproximația Drude sau Archer Δ variază liniar cu grosimea d a filmului. Limitele acestei aproximații, cum ar fi de exemplu necesitatea cunoașterii indicelui de refracție al filmului sau aplicabilitatea ei restrînsă numai la grosimi mici, au condus la utilizarea din ce în ce mai puțin frecventă a acesteia.

Din aceste motive s-a folosit următoarea metodă, foarte comodă în cazul filmelor transparente ($k_1 = 0$); se figurează în planul Ψ, Δ familia curbelor $\Delta = \Delta(\Psi)$ izo-d, dependente de parametrul variabil n_1 (curbele pline din fig. 3) și familia curbelor $\Delta = \Delta(\Psi)$ izo-n_1, dependente de parametrul variabil d (curbele punctate din fig. 3). Aceste curbe, odată obținute cu ajutorul calculatorului, pot fi utilizate pentru un număr arbitrar de determinări ale eșantioanelor, datele experimentale figurîndu-se pe rețeaua de curbe izo-n_1 și izo-d. În acest fel, fiecărei perechi de valori măsurate Δ, Ψ îi corespunde perechea de valori n_1, d, ridicate de pe curbele calculate. Totuși, pentru grosimi foarte mici ale filmului — sub 10 Å —, elipsa de încredere datorită erorilor experimentale cu care se măsoară Δ și Ψ, acoperind un număr din ce în ce mai mare de curbe izo-n_1, care converg spre punctul de coordonate Δ_0, Ψ_0, în care grosimea $d = 0$, determinarea lui n_1 devine din ce în ce mai imprecisă; astfel, pentru d tinzînd la zero, n_1 este nedeterminat. Punctul Δ_0, Ψ_0 reprezintă de asemenea și punctul pentru care $n_1 = n_0$, oricare ar fi grosimea d, filmul nemaiexistînd din punct de vedere optic.

Dacă problema are trei necunoscute, punctul reprezentativ din planul Ψ, Δ poate corespunde la mai multe combinații n_1, k_1 și d. Ridicarea nedeterminării se face fie măsurînd printr-o altă metodă grosimea filmului, fie utilizînd încă un cuplu de mărimi elipsometrice determinat la alt unghi de incidență sau la altă lungime de undă. Prima din aceste metode nu poate fi aplicată, însă, în măsurători de cinetică a filmului, în care specimenul trebuie să rămînă permanent imersat. De asemenea, și pentru cea de-a doua metodă există restricții în cazul filmelor cu evoluție rapidă. Totuși, chiar dacă ambele metode semnalate sînt inadecvate în condițiile date, se pot obține informații valabile din urmărirea modului în care curba experimentală $\Delta = \Delta(\Psi)$ traversează curbele teoretice din planul Ψ, Δ, reținîndu-se, conform unor considerente stabilite pentru fiecare caz în parte, numai unele valori pentru cele trei necunoscute.

Concluzii

1. Determinarea elipsometrică a cineticii filmelor de pe suprafețele metalice supuse proceselor de coroziune sau de inhibare necesită cunoașterea exactă a indicelului complex de refracție $\tilde{n}_2$ al fiecărui eșantion. Acest indice se poate determina prin măsurători elipsometrice efectuate asupra eșantionului înainte de imersarea în soluție.

2. Corecția erorilor introduse de celula în care se află eșantionul în contact cu soluția poate fi efectuată printr-o metodă simplă.

3. Tehnica prelucrării datelor experimentale cu calculatorul este simplificată prin figurarea acestor date pe rețeaua de curbe precalculate izo-n_1 și izo-d, trasate în planul Ψ, Δ.

Bibliografie

1. Azzam, R. M. A., Bashara, N. M. J. Opt. Soc. Am., **61**, 1971, p. 773.
2. Kruger, J., Application of Ellipsometry to Electrochemistry in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **9**, John Wiley and Sons, Inc., 1973, p. 227.
3. Sato, N., Kudo, K. Electrochem. Acta, **16**, nr. 4, 1971, p. 447.
4. Agius, B., Sieska, J. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 723.
5. Lukac, C., Lumsden, J. B., Smialowska, S., Staehle, R. W. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 1571.
6. Moisil, D., Moisil, G. Teoria și practica elipsometriei, Ed. tehnică, București, 1973.
7. So, S. S., Knausenberger, W. H., Vedam, K. J. Opt. Soc. Am., **61**, 1971, p. 124.
8. Serbănați, L., Moisil, D. St. Cerc. Fiz., **27**, 1975, p. 233.
9. Azzam, R. M. A., Bashara, N. M., Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam-New York, 1976.

* * *

DAN MUNTEANU
MARINA TOADER
MAGDALENA LAIBER

Studiul structurii copolimerilor grefați ai poli(etilenei) cu acetatul de vinil, prin spectroscopie în infraroșu

D.C. 543.422.4:678.742.2–134.453.2

The study of IR spectra of the VA grafting reaction products onto PE (graft systems and graft copolymers) in comparison with those of PE and PVA homopolymers, PE-PVA polyblends, and EVA random copolymers, has shown that characteristic bands of acetoxy groups (3455, 1739, 1241, 1022, 947, 794 cm^{-1}), and characteristic bands of CH, CH_2, CH_3 groups, are found in all spectra, independently of the banding manner of VA in the macromolecule. Moreover, a shift in the bands frequency and a change in intensity have been noticed. The structure of the analysed samples has been established on the basis of these modification.

Prin grefarea acetatului de vinil (AV) pe poli(etilena) de înaltă presiune (PE), conform unui procedeu care constă în injecția monomerului ce conține dizolvat un inițiator peroxidic, în topitura de polimer din interiorul cilindrului unui extruder cu două șnecuri, se obțin sisteme grefate în care o parte din AV se află legat sub forma catenelor laterale grefate pe catena PE, restul fiind sub forma catenelor homopolimere de poli(acetat de vinil) (PAV) [1, 2].

Unele dintre proprietățile și domeniile de utilizare ale produselor sintetizate sînt similare cu cele ale copolimerilor liniari ai etilenei cu AV (EVA) [3].

Spectroscopia în IR, una dintre metodele fizico-chimice cel mai frecvent utilizate pentru caracterizarea compușilor macromoleculari, este aplicată cu succes la elucidarea diverselor aspecte structurale ale copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) [4]. Utilizînd-o în cadrul acestei lucrări, s-a urmărit ca prin intermediul ei să se obțină o serie de informații, care să contribuie la o caracterizare structurală cît mai completă a produselor sintetizate.

Partea experimentală

Pentru a evidenția particularitățile structurii copolimerilor grefați s-au analizat: homopolimerii, PE (suport de grefare) și PAV, copolimerii liniari EVA, sistemele grefate (produsele reacției de grefare), copolimerii grefați (obținuți prin separarea PAV homopolimer din sistemele grefate) și compoundurile PE—PAV (obținute prin malaxarea la 130°C a celor doi homopolimeri).

Înregistrarea spectrelor s-a efectuat pe un spectrofotometru IR Perkin-Elmer 325, din filme de 0,05—0,07 mm (cu excepția PAV) obținute prin presare. La PAV, spectrul s-a înregistrat pe un film obținut direct pe fereastră de KBr și pe o pastilă de KBr, realizate prin evaporarea unei soluții de PAV în acetonă.

Pentru a evidenția diferențele existente între structura probelor analizate (copolimeri liniari EVA, copolimeri grefați, sisteme grefate, compounduri PE—PAV) în funcție de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat), probele au același conținut în AV (14%), iar spectrele au fost înregistrate pe filme de aceeași grosime (0,05 mm). La toate probele, conținutul în AV (% AV) a fost determinat prin aceeași metodă — analiza chimică [5]. Spectrele totale astfel obținute sînt prezentate în figurile 1—6. În figura 3 pe lîngă spectrul copolimerului EVA cu 14 % AV s-a reprezentat regiunea benzilor caracteristice din spectrul unui copolimer cu 40 % AV.

În tabelul 1 sînt cuprinse atribuirile benzilor caracteristice din spectrul PAV, după Stockr și Schneider [6], iar în tabelul 2 sînt cuprinse atribuirile benzilor caracteristice din spectrul PE, după Raff și Doak [7].

La o primă examinare a spectrelor reprezentate în figurile 3—6 se constată prezența atît a benzilor de absorbție caracteristice grupelor acetoxi (3455, 1739, 1241, 1022, 947, 794 cm^{-1}), cît și a celor caracteristice grupelor CH, CH_2 și CH_3. Totuși spectrele se deosebesc, constatîndu-se deplasări ale poziției și modificări ale intensității maximelor benzilor de absorbție, în funcție de modul în care este legat AV în macromoleculă. Datorită numărului mare de probe analizate, nu a fost posibil să se suprapună toate spectrele pe aceeași figură. De aceea, pe spectrele prezentate individual, benzile caracteristice sînt indicate prin săgeți, cu precizarea poziției lor. Pentru ușurarea și sistematizarea studiului, în tabelul 3 sînt cuprinse pozițiile benzilor de absorbție în IR ale probelor analizate, determinate din spectrele reprezentate în figurile 1—6.

Rezultate și discuții

În studiul spectrelor în IR ale copolimerilor liniari se presupune că vibrațiile caracteristice unităților structurale izolate din homopolimerii corespunzători sînt identice cu cele ale acelorași unități aflate

Tabelul 1

ATRIBUIRILE BENZILOR CARACTERISTICE DIN SPECTRUL ÎN IR AL PAV [6].

Poziția benzii IR		Intens. benzii	Atribuiri
cm^{-1}	μ		
3455	2,89	w	2xν (C=O)
3021	3,31	w, sh	ν(=CH)
2985	3,35	m	
2933	3,41	m	ν(CH)
2857	3,50	w	
1739	5,75	v, st	ν (C=O)
1724	5,80	st, sh	ν (C=O)
1695	5,90	w, sh	1241+425
1647	6,07	w, sh	ν(C=C)
1433	6,98	m	$\delta(CH_2)$ δCH_3
1374	7,28	st	δ_s (CH_3)
1241	8,06	v, st	ν(C—O)
1124	8,90	m	
1047	9,55	m	ν(C—C—O)
1022	9,78	st	ν(C—C—O)
947	10,56	m	$r(CH_3)$
796	12,57	w...m	δ(CO—CH_3)
654	15,30	w	
630	15,88	w	
624	16,54	m	δ(C—CO—O)
513	19,50	w	
425	23,50	w	
400	25,00	w	w(C—CO—O)

Legendă:

Intensitatea benzii

w — slabă
m — medie
st — intensă
v (st) — foarte (intensă)
vv (st) — extrem de (intensă)
sh — bandă îngustă

Tipul vibrației

ν — vibrație de valență (stretching)
r — vibrație de legătură în plan (rocking)
δ — vibrație de deformare (bending)
w — vibrație de legănare în afara planului (wagging)
t — vibrație de torsionare (twisting)
s — vibrație simetrică
a — vibrație asimetrică

Tabelul 2

ATRIBUIRILE BENZILOR CARACTERISTICE DIN SPECTRUL ÎN IR AL PE [7]

Poziția benzii cm^{-1}	Intensitatea benzii	Atribuiri		Grupe terminale impurități
		cristalin	amorf	
720	v st	$r(CH_2)B_2u$	$r(CH_2)$	
731	v st	$r(CH_2)B_1u$		
888	v w			$R'RC=CH_2$
890	vv w			$r(CH_3)$
908	v w			R CH—CH_2
964	vv w		$r(CH_3)$	trRCH=CHR'
990	w			R CH=CH_2
1050	vw	$t(CH_2)B_3u$		
1065	vw		ν(C—C)	
1078	vw		ν(C—C)	
1110	vvw			
1131	vvw		ν(C—C)	
1150	vw			
1170	vvw		$r(CH_2)$	
1176	vw	$w(CH_2)$		
1185	vvw			
1303	m		$t(CH_2)$	
1353	m		$w(CH_2)$	
1369	m		$w(CH_2)$	
1375	vm			$\delta_s(CH_3)$
1436	vw		$\delta(CH_2)$	
1457	vvw			$\delta_a(CH_3)$
1463	v st	$\delta(CH_2)B_2u$	$\delta(CH_2)$	
1473	vst	$\delta(CH)_2B_1u$		
1640	vw			ν(C=O)
1722	vw			ν(C=O)
1737	vvw			ν(C=O)
1894	w	1164+731		
2850	vvst	$\nu_s(CH)_2B_1u$		
2857	vvst	$\nu_c(CH_2)B_2u$		
2874	w			$\nu_s(CH_3)$
2899	vvst	$\nu_a(CH)B_2u$		
2924	vvst	$\nu_a(CH)B_1u$	$\nu_a(CH_2)$	
2960	w			$\nu_a(CH_3)$

însă în catena copolimerului respectiv. Aceasta ar însemna ca spectrul unui copolimer liniar cu o anumită compoziție să se suprapună peste spectrul unui compound al homopolimerilor, avînd aceeași compoziție. De cele mai multe ori spectrele copolimerilor statistici cu un conținut mic în comonomer, ale bloccopolimerilor și copolimerilor grefați sînt identice cu cele ale compoundurilor de aceeași compoziție.

La copolimerii grefați, în general, este acceptată ipoteza conform căreia spectrul în IR al unui copolimer grefat este de fapt o suprapunere a spectrelor poli(olefinei) suport de grefare și al homopolimerului monomerului de grefat, aceasta deoarece banda sau benzile de absorbție în IR caracteristice catenelor

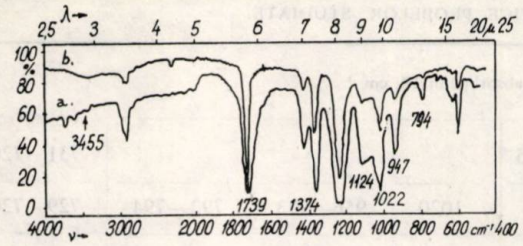


Fig. 1. Spectrul în IR al PAV:
a — PAV depus pe pastilă de KBr; *b* — film (0,01 mm) depus pe fereastră de KBr.

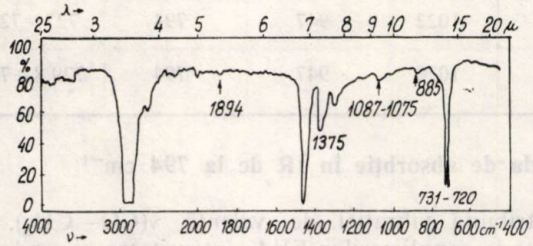


Fig. 2. Spectrul în IR al PE.

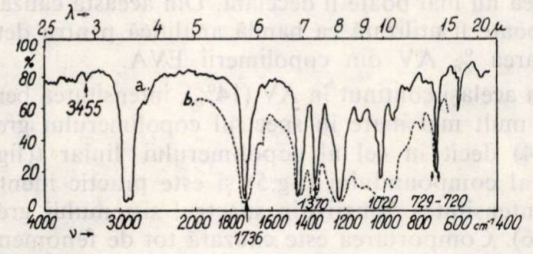


Fig. 3. Spectrul în IR al copolimerilor liniari EVA:
a — 14% AV; *b* — 40% AV copolimerizat.

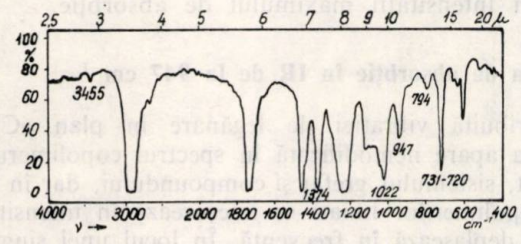


Fig. 4. Spectrul în IR al unui copolimer grefat (14% AV grefat).

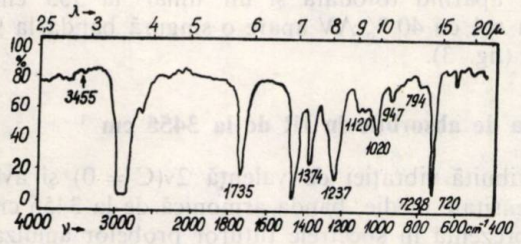


Fig. 5. Spectrul în IR al unui compound PE—PAV (14% PAV).

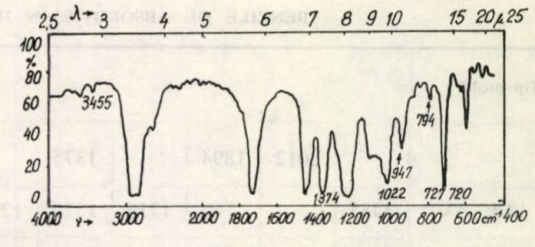


Fig. 6. Spectrul în IR al unui sistem grefat (14% AV total polimerizat: grefat + homopolimerizat).

laterale grefate sînt identice cu cele caracteristice homopolimerului [4]. Această aditivitate este valabilă doar pentru benzi de absorbție destul de intense și pentru catene grefate cu o lungime suficient de mare. Pe această ipoteză se bazează și metoda de determinare a conținutului în monomer grefat, din curbele de etalonare trasate cu ajutorul compoundurilor de compoziție cunoscută.

La un copolimer statistic binar AB, dacă se notează cu λ_1 o bandă analitică caracteristică comonomerului A și cu λ_2 o bandă analitică caracteristică comonomerului B, se observă că vibrația de cuplare a unităților monomere vecine va produce atît o deplasare a frecvenței cît și o modificare a intensității de absorbție în IR. În tabelul 4 este reprezentat fenomenul general menționat anterior, iar pentru exemplificare este redat și cazul concret al copolimerilor EVA studiați, indicîndu-se deplasarea frecvenței și modificarea intensității maximului a două benzi de absorbție: una caracteristică PAV (1739 cm^{-1}) și cealaltă caracteristică PE (731 cm^{-1}). Vibrația sensibilă la cuplare a unităților monomere A va prezenta o frecvență diferită pentru triadele AAA, AAB, BBA și respectiv BAB.

Din punct de vedere experimental deplasarea frecvenței este mult mai ușor de măsurat decît modificarea intensității ν a maximului benzii de absorbție în IR. De aceea în continuare sînt discutate detaliat deplasările benzilor caracteristice probelor studiate, uneori fiind însă discutate și modificările intensității, în ambele cazuri luîndu-se ca referință benzile caracteristice din spectrul PAV.

Banda de absorbție în IR de la 1739 cm^{-1}

Banda foarte intensă, atribuită vibrației de valență ν C = 0 din spectrul PAV este prezentă și în spectrul copolimerilor liniari EVA, dar pe măsura scăderii % AV copolimerizat banda se deplasează spre frecvențe mai mici (lungimi de undă mai mari), datorită vibrației de cuplare a unităților monomere vecine din catena liniară a copolimerului EVA, ceea ce modifică frecvențele caracteristice de grup din homopolimerii corespunzători (conform schemei din tabelul 4). Banda este utilizată pentru determinarea % AV din copolimerii EVA [8].

La copolimerii grefați poziția benzii este identică cu cea de la PAV, ceea ce demonstrează că lungimea catenelor laterale grefate este suficient de mare pentru a permite vibrația în fază a unităților monomere de AV, într-un mod identic cu cel din catena PAV homopolimer.

Tabelul 3

BENZILE DE ABSORBȚIE ÎN IR CARACTERISTICE PROBELOR STUDIATE.

Tip probă	Poziția benzilor de absorbție în IR, cm^{-1}										
PE		2012	1894		1375		1087—1075				731—720
EVA 14% AV	3455			1736	1370	1238		1020	956—933	792—794	729—720
EVA 40% AV	3455			1738	1374	1240		1022	960	794	725
PAV	3455			1739	1374	1241		1022	947	794	
Copolimer grefat	3455			1739	1374	1241		1022	947	794	731—720
Sistem grefat	3455			1739	1374	1241		1022	947	794	727—720
PE—PAV	3455			1735	1374	1237		1020	947	794	729,8—720

În compoundurile PE—PAV, deși nu ar trebui să apară cuplarea semnalată la copolimerii EVA, se constată că atît intensitatea benzii cît și poziția ei sînt mult modificate, fapt care poate fi atribuit incompatibilității celor doi homopolimeri. Banda se deplasează spre frecvențe mai mici, se micșorează în intensitate și se lărgește.

Cu toate că în sistemele grefate, datorită prezenței PAV homopolimer ar fi de așteptat apariția fenomenelor observate în compounduri, se constată că poziția benzii este nemodificată. Catenele grefate din sistemele grefate au un efect de îmbunătățire a compatibilității, înlăturînd astfel fenomenele semnalate în compounduri.

La următoarele două benzi (1241 și 1 022 cm^{-1}) se constată modificări similare celor anterioare, datorate aceloraşi cauze care sînt răspunzătoare pentru modificarea benzii de la 1739 cm^{-1}.

Banda de absorbție în IR de la 1241 cm^{-1}

Atribuită vibrației de valență νC—O din grupa acetoxi, banda este foarte intensă. La copolimerii liniari, cu scăderea % AV banda se deplasează spre frecvențe mai mici și poate fi utilizată ca bandă analitică pentru determinarea % AV [8]. La copolimerii grefați și la sistemele grefate banda are aceeași poziție ca și în spectrul PAV (1241 cm^{-1}). La compounduri banda se deplasează spre frecvențe mai mici, se micșorează în intensitate și se lărgește.

Banda de absorbție în IR de la 1022 cm^{-1}

Atribuită vibrației de valență (întindere) ν C—C—O din grupele acetoxi, această bandă intensă (dar cu intensitate mai mică ca cea de la 1241 cm^{-1}) se utilizează ca bandă analitică pentru determinarea % AV din copolimerii EVA [8, 9] Studiul efectuat a demonstrat însă că ea nu poate fi considerată pe deplin adecvată acestui scop, deoarece este foarte apropiată de banda de la 1047 cm^{-1} atribuită aceleiași vibrații (tabelul 1). În plus, după cum rezultă din figurile 3—6, în domeniul 1000—1200 cm^{-1} fondul de absorbție în IR diferă foarte mult la probele studiate, ceea ce face dificilă trasarea liniei de bază.

Banda de absorbție în IR de la 794 cm^{-1}

Atribuită vibrației de valență ν(CO—CH_3), în spectrele copolimerilor EVA, intensitatea ei scade cu micșorarea % AV din copolimer (fig. 3). La 14% AV banda este foarte mică și aplatizată (792—794 cm^{-1}), iar în spectrul IR al unui copolimer cu 7% AV ea nu mai poate fi decelată. Din această cauză ea nu poate fi utilizată ca bandă analitică pentru determinarea % AV din copolimerii EVA.

La același conținut în AV (14%), intensitatea benzii este mult mai mare în spectrul copolimerului grefat (fig.4) decît în cel al copolimerului liniar ((fig.3) sau al compoundului (fig.5) și este practic identică cu intensitatea benzii din spectrul sistemului grefat (fig.6). Comportarea este cauzată tot de fenomenele menționate anterior la benzile de la 1739, 1241, 1022 cm^{-1} dar spre deosebire de acestea, unde a fost evidențiată prin deplasarea frecvenței, la banda de la 794 cm^{-1} s-a evidențiat prin urmărirea modificării intensității maximului de absorbție.

Banda de absorbție în IR de la 947 cm^{-1}

Atribuită vibrației de legănare în plan νCH_3, banda apare nemodificată în spectrul copolimerului grefat, sistemului grefat și compoundului, dar în cel al copolimerilor liniari se micșorează în intensitate și se deplasează în frecvență. În locul unei singure benzi de intensitate medie existentă în spectrul PAV la 947 cm^{-1}, la copolimerul EVA cu 14% AV conturul benzii se aplatizează, maximul se deplasează la 956 cm^{-1}, apărînd totodată și un umăr la 933 cm^{-1}, iar la cel cu 40 % AV apare o singură bandă la 960 cm^{-1} (fig. 3).

Banda de absorbție în IR de la 3455 cm^{-1}

Atribuită vibrației de valență 2ν(C = 0) și avînd o intensitate medie, banda armonică de la 3455 cm^{-1} este prezentă în spectrele tuturor probelor analizate, frecvența maximului de absorbție fiind nemodificată (tabelul 3). Examinînd spectrele acestor probe (fig. 1, 3—6) se constată:

— la copolimerii liniari și grefați intensitatea benzii crește proporțional cu % AV;

— pentru același % AV intensitatea benzii este identică doar la copolimerul liniar și grefat, iar la compound și sistemul grefat, datorită aplatizării maximului de absorbție, intensitatea acestuia este mai mică.

În studiul benzilor de absorbție în IR caracteristice grupelor acetoxi (1739, 1241, 1022, 794, 947 cm^{-1}) s-au menționat inconvenientele care apar la utilizarea lor ca benzi analitice pentru determinarea % AV din copolimerii EVA: intensitatea prea mare, deplasarea frecvenței maximului de absorbție, existența unor benzi învecinate perturbatoare. Față de benzile fundamentale IR anterior studiate, banda de la 3455 cm^{-1} prezintă următoarele avantaje:

— la orice % AV frecvența maximului de absorbție rămîne nemodificată, iar intensitatea sa este proporțională cu % AV din probă;

— avînd o intensitate medie, înregistrarea spectrelor poate fi făcută pe filme de grosime mai mare (0,5 mm) ceea ce ușurează tehnica de lucru și permite determinarea directă și a conținuturilor mari de AV (30—40%);

— fiind situată în infraroșul apropiat banda este mult mai puțin sensibilă față de diferențele de cristalinitate dintre probele analizate și deoarece este complet izolată, fondul de absorbție în IR rămîne practic constant ceea ce ușurează trasarea liniei de bază.

Datorită acestor avantaje, banda de la 3455 cm^{-1} s-a ales ca bandă analitică pentru determinarea % AV din copolimerii EVA și copolimerii grefați [10].

Banda de absorbție în IR de la 1374 cm^{-1}

Utilizîndu-se o PE comercială de înaltă presiune, catena acesteia prezintă ramificațiile scurte ale grupelor metil (circa 30 CH_3/1000 C) a căror vibrație de deformare simetrică determină apariția unei benzi de absorbție la 1375 cm^{-1}. În PAV banda apare la 1374 cm^{-1} datorită grupelor CH_3 din grupele acetoxi.

În compounduri, copolimeri grefați și sistemele grefate, sînt prezente atît grupele CH_3 din catena PE cît și cele din grupele acetoxi, iar poziția benzii este identică cu cea a benzii din spectrul PAV (1374 cm^{-1}). O deplasare a acestei benzi apare doar la copolimerii EVA (tabelul 3).

Dubletul benzilor de absorbție în IR de la 731—720 cm^{-1}

În PE cristalină, celula elementară ortorombică conține două catene ale căror vibrații sînt slab cuplate prin forțe intermoleculare. În consecință vibrațiile normale ale celulei elementare constau din dublete înguste: un component corespunzător vibrațiilor în fază ale celor două catene, celălalt corespunzînd vibrațiilor defazate cu 180°. În dubletul rCH_2 de la 720—731 cm^{-1}, banda de la 731 cm^{-1} a fost atribuită porțiunii cristaline ordonate, iar banda de la 720 cm^{-1}, formei amorfe dezordonate din PE. Pentru poziția benzilor dubletului, literatura prezintă diferite valori care sînt însă foarte apropiate: 719—721 cm^{-1} pentru banda atribuită porțiunii cristaline și 730—731 cm^{-1} pentru banda atribuită porțiunii amorfe [7, 11—16].

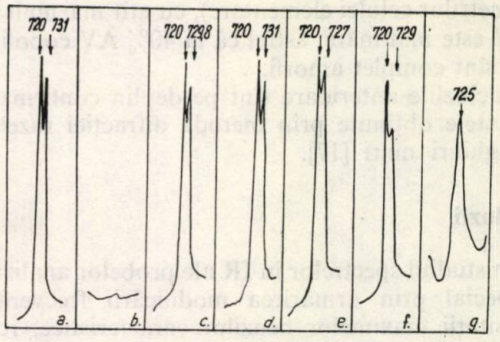
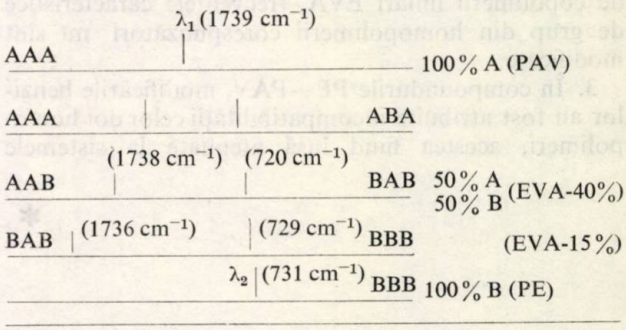


Fig. 7. Dubletul benzilor de la 731—720 cm^{-1} din spectrele IR ale probelor analizate:
a — PE; *b* — PAV; *c* — compound PE-PAV; *d* — copolimer grefat; *e* — sistem grefat; *f* — copolimer EVA (14%); *g* — copolimer EVA (40%). AV

Tabelul 4

DEPLASAREA FRECVENȚEI ȘI MODIFICAREA INTENSITĂȚII A DOUĂ BENZI CARACTERISTICE DIN SPECTRUL UNUI COPOLIMER STATISTIC.



Dubletul poate fi utilizat pentru determinarea gradului de cristalinitate al PE, deoarece cu creșterea acestuia raportul intensității aparente a celor două benzi scade. Prin topirea PE, din spectrul ei dispare dubletul, acesta fiind înlocuit printr-o bandă largă la circa 725 cm^{-1}.

Pentru studiul structurii cristaline a probelor analizate, s-a reprezentat în figura 7 doar regiunea din spectrele IR care pune în evidență dubletul de la 720—731 cm^{-1}.

În spectrul PE dubletul apare la 720—731 cm^{-1} cu cele două benzi caracteristice porțiunii amorfe și cristaline din polimer, care indică caracterul parțial cristalin al acestuia.

În spectrul copolimerului grefat, dubletul apare ca și în spectrul PE la 731—720 cm^{-1}, iar intensitatea benzii de la 731 cm^{-1} rămîne nemodificată (indiferent de % AV grefat) ceea ce demonstrează că grefarea AV pe PE nu modifică gradul de cristalinitate și rețeaua cristalină a acesteia.

În spectrul copolimerului EVA, banda de la 731 cm^{-1} caracteristică părții cristaline se deplasează spre lungimi de undă mai mici, iar intensitatea ei scade, cele două efecte fiind cu atît mai pronunțate cu cît % AV este mai mare, astfel că la 40 % AV dubletul dispare fiind înlocuit printr-o singură bandă la 725 cm^{-1}. Datorită intercalării statistice a unităților comonomere de AV, în catena copolimerului liniar EVA, gradul de cristalinitate al acestuia scade și se

produce o perturbare a rețelei cristaline (modificarea parametrilor celulei elementare), cu atît mai mult cu cît % AV este mai mare, astfel că la 40% AV copolimerii EVA sînt complet amorfi.

Concluziile anterioare sînt pe deplin confirmate de rezultatele obținute prin metoda difracției razelor X la unghiuri mari [17].

Concluzii

Din studiul spectrelor în IR ale probelor analizate și în special prin urmărirea modificării frecvenței și intensității maximelor benzilor caracteristice, rezultă următoarele concluzii:

1. Benzile de absorbție în IR caracteristice grupelor acetoxi (3455, 1739, 1241, 1022, 947, 794 cm^{-1}) și cele caracteristice grupelor CH, CH_2, CH_3 apar în spectrele tuturor probelor, indiferent de modul în care se află legat AV în macromoleculă, dar în funcție de aceasta se constată o deplasare a poziției și o modificare a intensității lor.

2. În copolimerii grefați, catenele laterale au o lungime suficient de mare, astfel că spre deosebire de copolimerii liniari EVA, frecvențele caracteristice de grup din homopolimerii corespunzători nu sînt modificate.

3. În compoundurile PE—PAV, modificările benzilor au fost atribuite incompatibilității celor doi homopolimeri, acestea fiind însă atenuate la sistemele grefate, datorită îmbunătățirii compatibilității produse de catenele grefate.

4. Dintre benzile de absorbție în IR caracteristice grupelor acetoxi, ca bandă analitică pentru determinarea % AV din copolimerii liniari și grefați, cea mai adecvată este banda de la 3455 cm^{-1}.

5. În copolimerii grefați, spre deosebire de cei liniari, gradul de cristalinitate nu scade la creșterea % AV, prin grefare rețeaua cristalină a PE rămînînd nemodificată.

Bibliografie

1. Aslan, V., Munteanu, D., Tincul, I., Brevet R.S.R. 60243 1975.
2. Munteanu, D. și Nanu, I. Rev. Roum. Chim. **22**, 1977, p. 923.
3. Munteanu, D., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Timișoara 1976.
4. Munteanu, D., Studii cercetări chimie, **21**, 1973, p. 911.
5. Munteanu, D., Savu, N., Revista de chimie, **27**, 1976, p. 906.
6. Stockr, V. și Schneider, B., Colect. Cheh. Chem. Comm., **28**, 1963, p. 1946.
7. Raff, R. A. și Doak, R. A., „Cristalline olefin polymers", Interscience Publishers, New York – London, 1965, p. 827.
8. Hummel, D. O. și Scholl, F., Atlas der Kunststoff-Analyse, Band 1, Karl Hanser Verlag, München, 1968, p. 164.
9. Noriaki, E., Miroshi, I. și Yujiro, K., Toyo Soda Scientific Report, **13**, 1969, p. 65.
10. Munteanu, D., Toader, M. și Laiber, M., Mat. plastice, **13**, 1976, p. 97.
11. Krimm, S., Liang, C. Y. și Sutterland, G., J. Chem. Phys., **25**, 1956, p. 549.
12. Kellert, A. și Sandeman, J., J. Polymer Sci., **13**, 1954, p. 511.
13. Luang, J. P., Polymer Letters, **2**, 1964, p. 75.
14. Renfrew A., și Morgan P., „Polythene", Interscience Publishers, New York, 1960, p. 87.
15. Tobin, M. C. și Carrano, M. J., J. Polymer Sci., **24**, 1957, p. 93.
16. Avram, M. și Mateescu, G. D., „Spectroscopia în IR. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966, p. 203.
17. Munteanu, D. și Mașala, F., Mat. plastice, **14**, 1977, p. 13.

* * *

CONGRESUL NAȚIONAL DE CHIMIE

Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Educației și Învățămîntului și Academia Republicii Socialiste România organizează la București, între 11 și 14 septembrie 1978, Congresul național de chimie, coordonat de Institutul Central de Chimie.

Scopul congresului este de a contribui la cunoașterea preocupărilor și rezultatelor obținute în cercetare de colectivele din diferite unități de cercetare, din învățămîntul superior și din producție.

Congresul va constitui un prilej pentru un larg schimb de experiență între participanți și va aduce o prețioasă contribuție la afirmarea și promovarea științelor chimice.

Congresul național de chimie include în programul său următoarele manifestări științifice: Conferința republicană de chimie fizică generală și aplicată, Conferința națională de chimie analitică și Simpozionul de chimia și tehnologia celulozei și hîrtiei.

Lucrările congresului se vor desfășura în cadrul următoarelor secții:

— Secția de inginerie chimică
— Secția de chimie fizică și chimie analitică
— Secția de petrochimie
— Secția de chimie macromoleculară
— Secția de chimie organică
— Secția de chimie anorganică
— Secția de metale rare și pure

Pentru informații privind condițiile de participare și detalii în legătură cu organizarea congresului, vă rugăm să vă adresați comitetului de organizare la adresa:

ICECHIM — CONGRES
Splaiul Independenței 202
București 77208, România

AUGUSTIN POP
POMPILIA DUMITRESCU
RADU BULĂCEANU

Analiza prin spectrometrie de masă a unor catalizatori de platină pe suport de γ-alumină

D. C. 546. 92: 543. 42

The paper presents a technique for the determination of platinum and of impurities in the reforming catalyst (Pt/Al_2O_3) using the spark source mass spectrometry. A new technique for the preparation of samples is indicated.

Platina pe suport pe alumine active (γ-alumine) sau aluminosilice se utilizează pe o scară largă drept catalizator în reacții de hidrogenare, de reformare a amestecurilor de hidrocarburi, de izomerizare a unor hidrocarburi etc.

Activitatea catalitică a sistemelor Pt/Al_2O_3, $Pt/Al_2O_3—SiO_2$, în reacțiile menționate, depinde, între altele, de compoziția lor.

Îndeosebi, interesează conținutul metalului activ (Pt), precum și al diferitelor impurități care au efecte secundare, nedorite în proces. Impuritățile care contaminează catalizatorii provin fie de la obținerea acestora din materiile prime respective, fie din colectarea și cumularea lor din fluxul reactant, în timpul procesului.

Se impune, deci, controlul analitic al catalizatorilor de acest tip atît în stare proaspătă și în timpul obținerii lor, cît și după anumite perioade de utilizare.

Catalizatorii comerciali au un conținut variabil de platină, între 0,3 și 1,2%, dependent de utilizarea lor. Determinarea corectă a acestui conținut este deosebit de importantă.

Literatura de specialitate indică, în mod deosebit, pentru determinarea conținutului de platină, pe lîngă analiza cunoscută, de fotometrie în vizibil, analiza prin fluorescență de raze X [1, 2]. Analiza prin fluorescență de raze X este rapidă, precisă și exactă pentru determinări de urme de metale în catalizatori.

Determinarea restului de impurități se face prin analiza prin spectrografie de emisie [3], dar în ultima decadă, se afirmă tot mai mult, ca cea mai sensibilă metodă analitică, spectrometria de masă cu sursă cu scîntei.

Avantajul esențial al acestei metode îl constituie posibilitatea de dozare a urmelor la nivelul 10^{-9} (p.p.m.) și chiar 10^{-6} (p.p.b.) printr-o tehnică relativ simplă, fără o prelucrare anterioară a materialului (concentrare, separare etc.).

În tehnica spectrometriei de masă descrisă de unii autori [4, 5, 6], proba de catalizator este fin pulverizată și presată la forma unui electrod. Drept contraelectrod se utilizează tantalul.

În această lucrare, autorii prezintă tehnica de determinare a platinei și a impurităților în doi catalizatori de reformare catalitică, Pt/Al_2O_3, de producție proprie și unul comercial, precum și alumina suport al catalizatorilor, folosind spectrometria de masă cu sursă cu scîntei. Se expun cîteva considerații privind o nouă tehnică de pregătire a probelor. Pentru determinarea comparativă a conținutului de platină s-a utilizat metoda prin fluorescență de raze X.

Modul de lucru

Deoarece catalizatorul nu poate fi folosit direct ca electrozi, datorită caracteristicilor izolatoare, s-a recurs la metoda amestecării cu pulbere de grafit pur spectral (Le carbone Lorraine) a cărei sumă de impurități este mai mică de 2 p.p.m. Catalizatorul și grafitul de granulație 0,03—0,4 mm s-au amestecat în raport 1:1 în greutate și s-au făcut 2 electrozi de secțiune dreptunghiulară, cu o lungime de 12—15 mm, care s-au pastilat la presiune de 100 kgf/cm².

Aparatura

— Spectrometru de masă cu dublă focalizare JMS—01 B (M).
— Microfotometru automat JMD — 2C.
— Calculator electronic JEC — 6.

Condiții experimentale

— Frecvență puls — 300 Hz
— Lățime puls — 40 μs
— Tensiune accelerare — 24,8 kV
— Domeniu de expunere — 1.10^{-13} — $1,10^{-7}$C
— Presiune în analizor — sub 3.10^{-8} torri
— Timp de analiză — 30 min
— Plăci Ilford Q2

Rezultate și interpretări

Prelucrarea datelor s-a făcut automat, cu microfotometrul cuplat cu un calculator electronic, pe baza unui program special pentru spectrometria de masă anorganică. Elementele de bază sînt aluminiul din Al_2O_3 și carbonul din pulberea de grafit. Deoarece aluminiul este monoizotop, iar carbonul are 2 izotopi, spectrul probelor este degajat, liniile intense corespunzătoare ionilor complecși, precum și cele corespunzătoare ionilor de aluminiu și carbon multiplu încărcați nu acoperă un domeniu de masă larg, nefăcînd dificilă identificarea impurităților din catalizatori. În tabelul 1 se dau impuritățile analizate și domeniul de concentrație găsit.

Tabelul 1

CONCENTRAȚIA IMPURITĂȚILOR ÎN CATALIZATORII ANALIZAȚI, % g

Nr. crt.	Element	Suport Al_2O_3	Pt/Al_2O_3		
			1	2	comercial 3
1	Na	0,0200	0,0210	0,0180	0,0160
2	Mg	0,0320	0,0350	0,0280	0,0100
3	Si	0,0270	0,0210	0,0310	0,0610
4	P	0,0020	0,0020	0,0010	0,0005
5	S	0,0032	0,0030	0,0042	0,0079
6	Cl	0,0019	0,1730	0,2120	0,0816
7	K	0,0490	0,0420	0,0480	0,0250
8	Ca	0,0620	0,0650	0,0730	0,0570
9	Ti	0,0019	0,0022	0,0020	0,0011
10	V	0,0010	0,0011	0,0010	0,0009
11	Cr	0,0042	0,0048	0,0037	0,0010
12	Mn	0,0018	0,0020	0,0018	0,0009
13	Fe	0,0270	0,0110	0,0160	0,0097
14	Co	0,0004	0,0007	0,0005	0,0001
15	Ni	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
16	Cu	0,0043	0,0037	0,0042	0,0033
17	Zn	0,0057	0,0050	0,0063	0,0019
18	Sn	0,0009	0,0007	0,0010	0,0016
19	Sb	0,0016	0,0021	0,0032	0,0029
20	Pt	0,0011	0,3700	0,3580	0,3500
21	Pb	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
22	Bi	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Pentru verificarea rezultatelor obținute pentru elementele cu un nivel de concentrație mai mare de 0,1% s-au făcut analize și prin alte metode: absorbție atomică, spectrofotometrie în vizibil. Rezultatele comparative obținute sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATE COMPARATIVE OBȚINUTE PRIN CÎTEVA TEHNICI ANALITICE, % g

Element	Spectrofotometrie în vizibil	Absorbție atomică	Fluorescență de raze X	Spectrometrie de masă
Fe	0,036	0,030	—	0,027
Ti	0,0022	—	—	0,0019
Si	0,0230	—	—	0,0270
P	0,0017	—	—	0,0020
Na	—	0,022	—	0,020
Mg	—	0,027	—	0,032
Ca	—	0,060	—	0,073
K	—	0,038	—	0,049
Cr	—	0,0057	—	0,0042
Mn	—	0,0015	—	0,0018
Pt	—	—	0,3740	0,3700

Din datele prezentate se constată o bună concordanță între cele trei tehnici analitice.

Pentru calcularea concentrațiilor impurităților menționate s-a folosit ca standard intern elementul fier (al cărui coeficient de sensibilitate este 1), determinat prin spectrofotometrie în vizibil.

Determinarea conținutului de platină prin fluorescență de raze X s-a efectuat cu următoarea aparatură

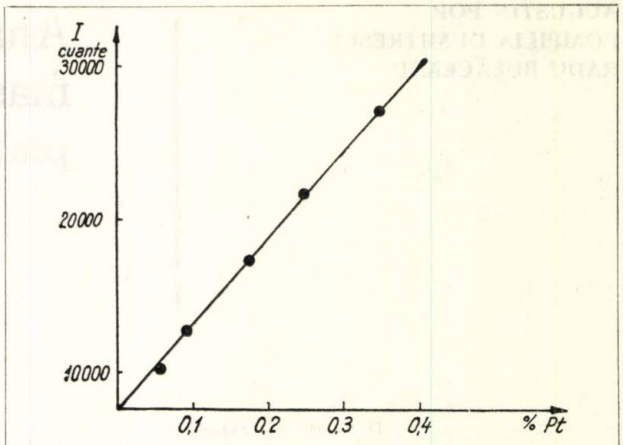


Fig. 1. Diagrama de etalonare prin fluorescență de raze X.

și în următoarele condiții:

— Aparatura: spectrometru de raze X — Philips PW 1540.

— Sursa de excitare: tub Wolfram

— Cristal analizor: LiF (200) cu $d = 2{,}0014$ Å

— Colimare: radiația difractată este colimată cu un colimator fin cu plăci de Ni distanțate la 160 μ.

— Detector: contor de scintilație.

— Linie de emisie: $L\alpha_1$—38,05.

— Timp de expunere: 10 s.

Curba de etalonare s-a obținut pe un catalizator comercial cu un conținut de platină cunoscut, prezentată în figura 1.

Rezultatele obținute prin fluorescență de raze X au fost în concordanță cu cele obținute prin spectrometria de masă.

Concluzii

Spectrometria de masă cu sursă cu scîntei constituie tehnica cea mai indicată pentru detecția elementelor prezente în catalizatori. Avantajul deosebit pe care îl prezintă spectrometria de masă îl constituie faptul că efectele „matrice" sînt foarte mici. Prin stabilirea coeficienților de sensibilitate relativă și cu un control judicios al condițiilor de operare, reproductibilitatea se îmbunătățește de la 15 la 20%.

Folosirea grafitului drept material de electrozi, propusă de autori, conduce la un mediu prielnic pentru scînteiere și la evidențierea conținutului de platină.

Bibliografie

1. Gunn, E. L. Analyt. Chem. **28**, nr. 9, 1956, p. 1433
2. Arnold, J. L. și Elwin, N. D. Analyt. Chem. **31**, nr. 8, 1959, p. 317
3. Pevtsov, G. A., Krasil, V. S. și Yakovleva A. F. Zav. Lab. **35**, nr. 11, p. 1340
4. Chupakhin, Ms și Kojan, L. O. Zh. Analit. Kim. **29**, nr. 5, 1974, p. 1028
5. Lafferty, F. W. și Pinzelok, J. Analyt. Chem. **38**, nr. 5, 1966, p. 351 R
6. Ferrar, H. și Knox, C. H. Rep. atom. Energy Commn. U.S.J. AEC, 1969, 12835.

LIGIA CHIRICĂ
LUCREȚIA VASILIU
CONSTANTIN MOISA
PAULA HEINISCH

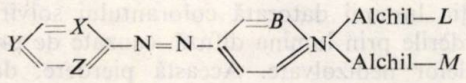
Aplicații ale spectroscopiei de absorbție la studiul dispersiilor de coloranți

D.C. 543.54:668.8

A spectral method is put forward for the investigation of the distribution according to size of the particles of dyes used for polyester fibres. The authors emphasize on some of the influences exercised by dispersion agents on the uniformity and stability of dye dispersion in the thread. The authors have undertaken a comparative study for Colorom-type dispersion dyes and other types of dyes used on a world scale, by resorting to visible absorption spectroscopy and dye absorption determinations on the thread.

Coloranții de dispersie sînt substanțe organice care nu conțin grupe ionice, prezintă o solubilitate redusă în apă și permit vopsirea, în dispersie coloidală, a fibrelor hidrofobe [1].

Coloranții de dispersie sînt utilizați pentru vopsirea fibrelor chimice, a fibrelor poliamidice și poliesterice. În prezent, o importanță deosebită au căpătat coloranții de dispersie folosiți la vopsirea fibrelor poliesterice. Aceștia pot fi coloranți de tip azoic și antrachinonici. Coloranții azoici pot fi reprezentați prin următoarea formulă generală:



în care L și M sînt substituenți hidrofilici; X, Y și Z sînt H sau grupe acceptoare de electroni și B = H sau grupe donoare de electroni [2]. Substituenții cu caracter hidrofilic (cu grupe OH^-, NH_2, OCH_3) au o solubilitate crescută în apă, pe de o parte, iar pe de altă parte pot forma legături de hidrogen cu fibra. Deoarece adsorbția coloranților de dispersie pe fibre sintetice hidrofobe are loc în funcție de solubilitatea colorantului în apă, ambele efecte, datorate substituenților hidrofilici, conduc la creșterea vitezei de vopsire [1, 3].

Pentru a explica cinetica procesului de vopsire a fibrelor poliesterice, trebuie făcut un studiu amănunțit al sistemului fibră—flotă—colorant de dispersie.

Mecanismul procesului de vopsire a fost explicat ca fiind un proces de dizolvare a moleculelor de colorant în apă și de difuziune a moleculelor de colorant monomolecular în interiorul fibrei [4, 5]. Este vorba, deci, de o repartiție egală a colorantului de dispersie între doi solvenți: apa și fibra — care acționează ca un solvent solid față de colorant. Asemenea echilibre sînt cunoscute sub denumirea de distribuția Henry sau distribuția Nernst [5] (fig. 1). O astfel de distribuție se produce atunci cînd unui sistem format din doi solvenți practic nemiscibili (de ex. apă și fibră poliesterică) i se adaugă o a treia componentă (colorantul de dispersie). În caz că a treia componentă este solubilă în ambii solvenți, ea se va distribui între aceștia, într-un mod caracteristic, astfel încît raportul concentrațiilor în ambii solvenți să fie în permanență constant, el fiind cel care dă coeficientul de distribuție.

Pentru realizarea unui echilibru trebuie îndeplinite două condiții [6]:

— colorantul să aibă timp suficient pentru a forma realmente un echilibru între apă și fibră;

— colorantul trebuie să existe în aceeași formă în fibră și flotă.

În ceea ce privește prima condiție, atingerea echilibrului se realizează, în mod normal, într-un timp mai lung, adică atunci cînd nu se mai fixează colorant pe fibră. În privința celei de-a doua condiții trebuie să se aibă în vedere faptul că solubilitatea coloranților de dispersie în apă este foarte redusă. Cea mai mare parte a colorantului este dispersată, iar partea dizolvată va tinde să formeze o soluție saturată. Întrucît în fibră colorantul există mai ales sub formă monomoleculară, înseamnă că în echilibru se află numai colorantul dizolvat realmente în flotă. Distribuția colorantului între poliester și flotă, în funcție de

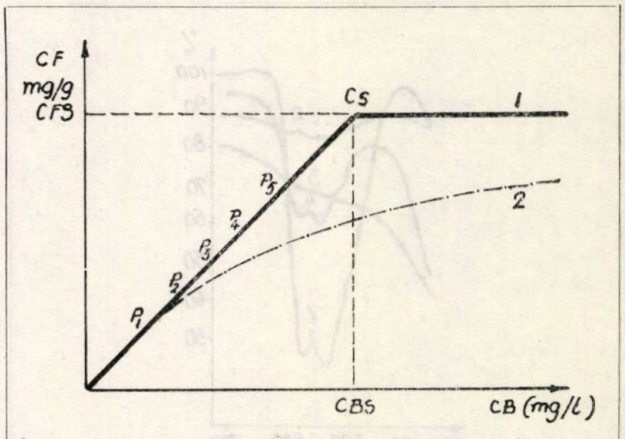


Fig. 1. Curba de echilibru al distribuției:
1 — echilibrul ideal (izoterma Nernst); *2* — echilibrul atins cu un colorant comercial.

cantitatea de colorant folosit, este redată în figura 1. Aici este reprezentată concentrația colorantului în baie CB și se obțin punctele $P_1 \ldots P_s$. De îndată ce s-a atins punctul *s*, fibra este saturată cu colorant CFS și tot aici se realizează și saturarea în flotă CBS. Dacă se continuă adăugarea colorantului, acesta nu participă la echilibrul de distribuție. Panta dreptelor CF/CS dă valoarea coeficientului de distribuție K.

Din faptul că se instalează un echilibru real atît în soluția din baie, cît și în fibră, rezultă, de asemenea, că numai colorantul dizolvat se fixează pe fibră. Colorantul dispersat trebuie, deci, să fie mai întîi în soluție, apoi este adsorbit pe suprafața fibrelor și de acolo difuzează în interiorul lor.

Din cele arătate rezultă importanța proprietăților de solubilizare a coloranților pentru procesul vopsirii firelor poliesterice. O condiție hotărîtoare în selecția coloranților de dispersie este, însă, ca aceștia să prezinte și o bună dispersie în toate fazele vopsirii. Dacă această condiție nu este îndeplinită, apar greutăți în procesul de vopsire, cauzate de faptul că la temperaturi mai mici de 130°C pot apărea două aspecte:

— colorantul dizolvat, neeliminat, recristalizează;

— colorantul își modifică forma cristalelor într-una mai stabilă și poate recristaliza. Recristalizarea constituie în practică o dificultate mare întrucît cristalele formate vor filtra pe fir și vor reduce rezistența la frecare [7].

Aceste dificultăți pot fi înlăturate prin utilizarea agenților de dispersie la prepararea flotelor de vopsire.

În procesul de vopsire, pe lîngă coloranți se adaugă produși anionactivi, neionogeni sau combinații ale acestora, care realizează divizări foarte fine ale colorantului și prin aceasta asigură o mărire a vitezei de vopsire a firelor poliesterice. Relațiile de distribuție în acest caz sînt asemănătoare cu cele discutate anterior, pentru distribuirea colorantului între apă și fir, însă apar două deosebiri:

— echilibrul apă — dispersant se stabilește la temperatura camerei;

— ambele faze, apă și dispersant, nu sînt delimitate exact, deoarece sînt solubile una în alta.

Pentru vopsirea firelor poliesterice se obțin rezultatele cele mai bune folosind agenți de dispersie

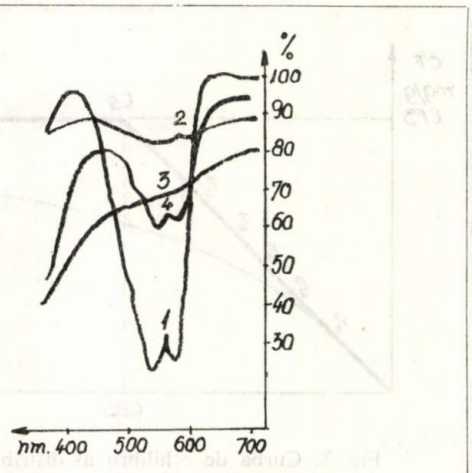


Fig. 2. Spectrul unui colorant de dispersie în funcție de distribuția particulelor după mărime.

neionogeni [9] sau cu structură moleculară derivată din naftalenă, dar cît mai apropiată de a naftalenei [10—13].

Alegerea agenților de dispersie se face ținînd seama de funcțiile pe care ei trebuie să le îndeplinească în procesul de vopsire [7]:

— îmbunătățesc uniformizarea, realizînd o accelerare a egalizării radiale a concentrației de colorant;

— intensifică pătrunderea coloranților, deci măresc viteza de vopsire;

— îmbunătățesc fixarea coloranților pe fir;

— împiedică recristalizarea coloranților la răcirea soluției de colorant eliminat, mărind dispersia băii în tot cursul procesului de vopsire.

Agenții de dispersie realizează aceste efecte deoarece, pe lîngă îmbunătățirea proprietăților de dispersie, ei influențează puternic și solubilitatea coloranților în apă, îndeplinind rolul de solvenți parțiali [8].

Metoda spectrală de analiză a distribuției după mărime a particulelor de colorant

Așa cum s-a văzut, agenții de dispersie au un efect dispersant combinat cu unul hidrotrop accentuat. Trebuie, deci, să se facă deosebirea între cele două efecte ale acestor auxiliari de vopsire. O metodă simplă de a studia un asemenea efect combinat o constituie spectrofotometria. Prin această metodă se poate separa, pînă la un anumit grad, efectul dispersant de cel hidrotrop, făcînd o apreciere relativă a dispersiei, bazată pe evoluția curbei spectrale [14]. Se știe că, datorită efectelor batocrome și hipercrome ale substituenților, coloranții azoici absorb puternic în vizibil [15]. Aici este, însă, vorba nu numai de absorbția luminii datorată colorantului solvit, ci și de pierderile prin lumina difuză, cauzate de prezența particulelor nedizolvate. Această pierdere, datorită luminii difuze, care se suprapune unei absorbții propriu-zise mici și este aproape independentă de lungimea de undă (λ), este cauzată de particule relativ mari. Cu cît particulele devin mai mici, cu atît mai mult se apropie difuzia cauzată de ele, de așa-numita difuzie Rayleigh, care este proporțională cu $1/\lambda^4$. Aceasta înseamnă că lumina difuză, cauzată de particulele foarte mici, devine foarte puternică la lungimi de undă mai mici. Astfel, pentru aprecierea în mare a distribuției particulelor în flota de vopsire, există următoarele criterii (fig. 2.) [8]:

— o bandă conturată, clară, de absorbție, cu două picuri la maximum de absorbție, indică o soluție veritabilă, care se supune legii Lamber — Beer, deci colorantul poate fi considerat ca solvit monomolecular (curba *1*);

— un aspect al curbei, evident dependent de lungimea de undă (absorbție în creștere la lungimea de undă în scădere), indică particule fin dispersate (curba *3*). În acest caz, practic, nu există colorant pur dizolvat și se produce o difuzie Rayleigh;

— o curbă de absorbție cu aspect aproape orizontal, deci independentă față de lungimea de undă, indică particule dispersate, relativ mari (curba *2*);

— o bandă clară de absorbție cu două picuri, însoțită de o difuzie puternic dependentă de lungimea de undă, indică particule coloidale împreună cu colorant solvit monomolecular (curba *4*). La această

situație se ajunge prin utilizarea unui agent de dispersie, datorită efectului său combinat — dispersant și hidrotrop.

Rezultate experimentale și discuții privind dispersiile de coloranți

Bazîndu-se pe faptul că în procesul de vopsire propriu-zis participă numai colorantul solvit monomolecular, autorii au analizat solubilitatea coloranților, utilizînd curbele de epuizare ale flotei de vopsire și proprietățile de dispersie, folosind metoda spectrală. În studiu au fost luați coloranții indigeni: Albastru marin 2GL, Albastru de dispersie 2R, Rubiniu de dispersie GFL și alți coloranți, produși pe plan mondial: Samaron marine blau GR, Samaron blau HBL, Samaron rot HBL.

Probele pentru analiză au fost pregătite în flacoane închise (20 mg colorant la 50 ml apă) și agitate timp de 3 ore, la temperatura de 25°C, în scopul obținerii unor concentrații constante în timpul înregistrării spectrale. Coloranții sînt analizați comparativ, în dispersie apoasă — cu și fără agent de dispersie—și în soluție, utilizînd ca solvent amestecul apă—acetonă 1:1 (fig. 3 și 4).

Analizînd diagramele din figurile 3 și 4 se pot face următoarele observații:

— în cazul colorantului Albastru 2R se poate vorbi de colorant solvit monomolecular, însoțit de o dispersie foarte fină, în timp ce colorantul Samaron blau HBL se prezintă sub formă de dispersie fină și numai o mică parte a colorantului este solvită (fig. 3a). O comportare asemănătoare prezintă și coloranții Rubiniu GFL și Samaron rot HBL;

— mersul mai ascendent al curbelor spectrale din figura 3 b, spre lungimi de undă mici, indică efectul dispersant al agentului Dispersil VS;

— coloranții Samaron marine blau GR și Albastru marin 2GL se prezintă sub formă de dispersie, alături de o mică parte de colorant solvit (fig. 4 a). Efectul Dispersilului VS în cazul acestor coloranți nu este vizibil, deci aceeași concentrație a agentului de dispersie acționează diferit de la un colorant la altul.

Aplicarea metodelor spectroscopice la studiul dispersiilor de coloranți conduce la rezultate și concluzii cu care pot fi explicate și interpretate mai complet curbele de epuizare a coloranților în procesul de vopsire. În vederea explicării corecte a

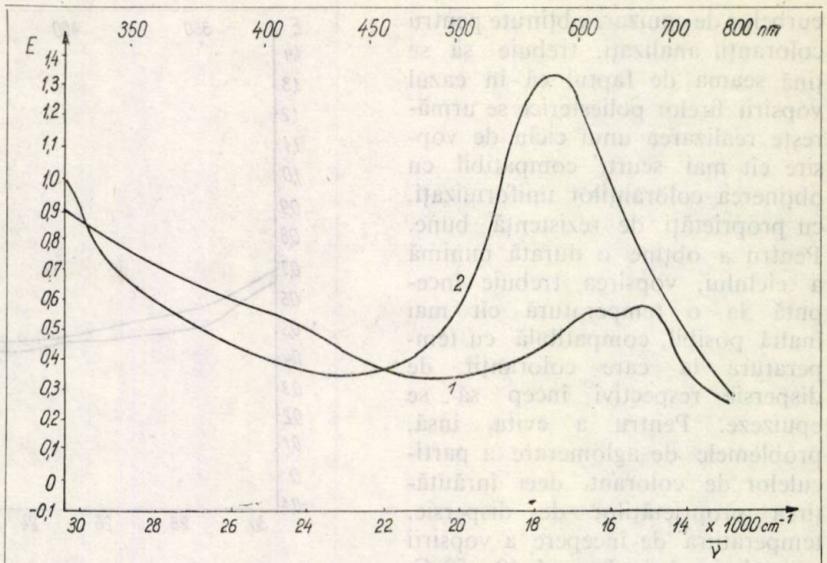


Fig. 3 a. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Samaron blau HBL; *2* — Albastru de dispersie 2R în apă bidistilată.

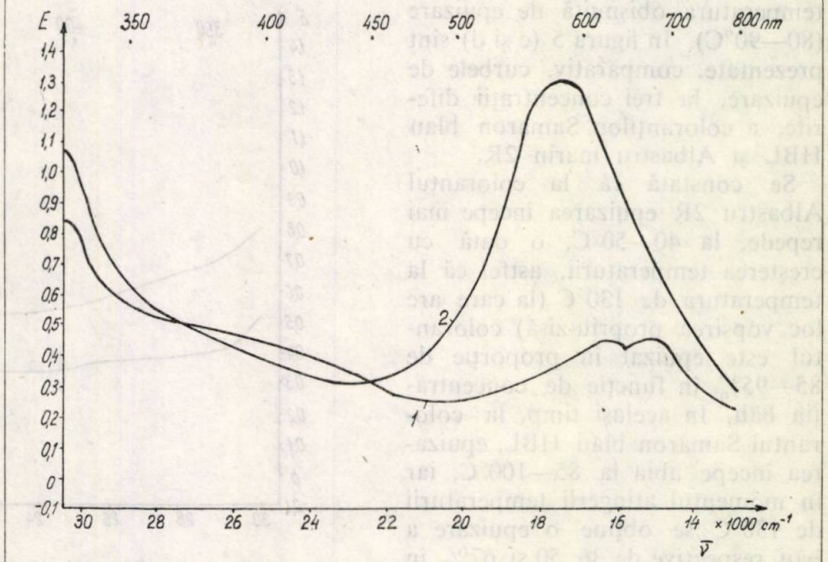


Fig. 3 b. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Samaron blau HBL; *2* — Albastru de dispersie 2R în apă distilată cu agent de dispersie Dispersil VS

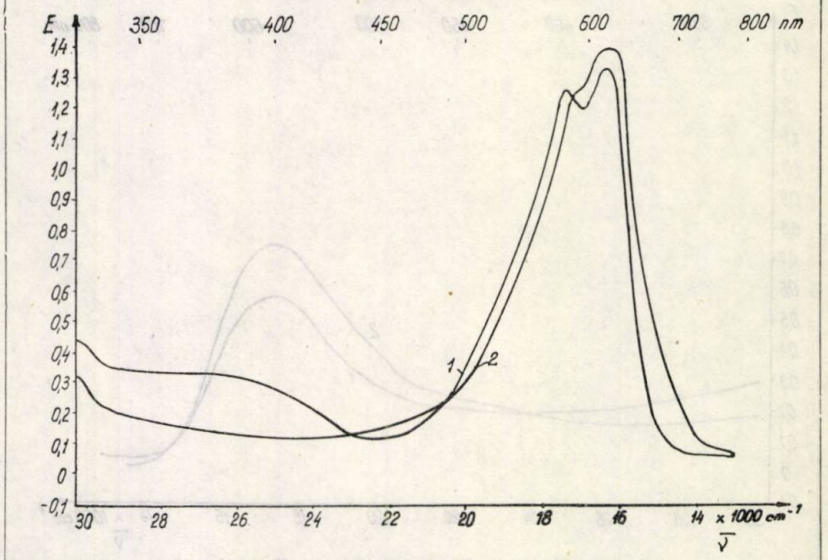


Fig. 3 c. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Samaron blau HBL; *2* — Albastru de dispersie 2R în soluție obținută în amestec de apă distilată și acetonă 1:1

curbelor de epuizare obținute pentru coloranții analizați, trebuie să se țină seama de faptul că în cazul vopsirii firelor poliesterice se urmărește realizarea unui ciclu de vopsire cît mai scurt, compatibil cu obținerea coloranților uniformizați, cu proprietăți de rezistență bune. Pentru a obține o durată minimă a ciclului, vopsirea trebuie începută la o temperatură cît mai înaltă posibil, compatibilă cu temperatura la care coloranții de dispersie respectivi încep să se epuizeze. Pentru a evita, însă, problemele de aglomerare a particulelor de colorant, deci înrăutățirea proprietăților de dispersie, temperatura de începere a vopsirii nu trebuie să depășească 40—50°C, temperatură care este mult sub temperatura obișnuită de epuizare (80—90°C). În figura 5 (c și d) sînt prezentate, comparativ, curbele de epuizare, la trei concentrații diferite, a coloranților Samaron blau HBL și Albastru marin 2R.

Se constată că la colorantul Albastru 2R epuizarea începe mai repede, la 40—50°C, o dată cu creșterea temperaturii, astfel că la temperatura de 130°C (la care are loc vopsirea propriu-zisă) colorantul este epuizat în proporție de 85—95%, în funcție de concentrația băii. În același timp, la colorantul Samaron blau HBL, epuizarea începe abia la 85—100°C, iar în momentul atingerii temperaturii de 130°C se obține o epuizare a băii respective de 36, 50 și 67%, în funcție de concentrația colorantului. În acest fel, la sfîrșitul vopsirii, Albastru 2R este epuizat aproximativ 100%, în timp ce Samaron blau HBL are o epuizare mult mai mică, între 57 și 83%. Rezultă de aici că în cazul colorantului Albastru 2R se produce o mai bună adsorbție pe fir, respectiv o mai bună egalizare a nuanțelor.

La fel, din figura 5 (a și b) reiese că epuizarea, pentru același ciclu de vopsire, se atinge în proporție foarte ridicată pentru colorantul. Albastru marin 2GL, respectiv 93—100%, în timp ce pentru Samaron blau GR se obțin valori mai mici: 82—97%. Rezultate asemănătoare se obțin și pentru alți coloranți, cum ar fi Rubiniu GFL și Samaron HBL.

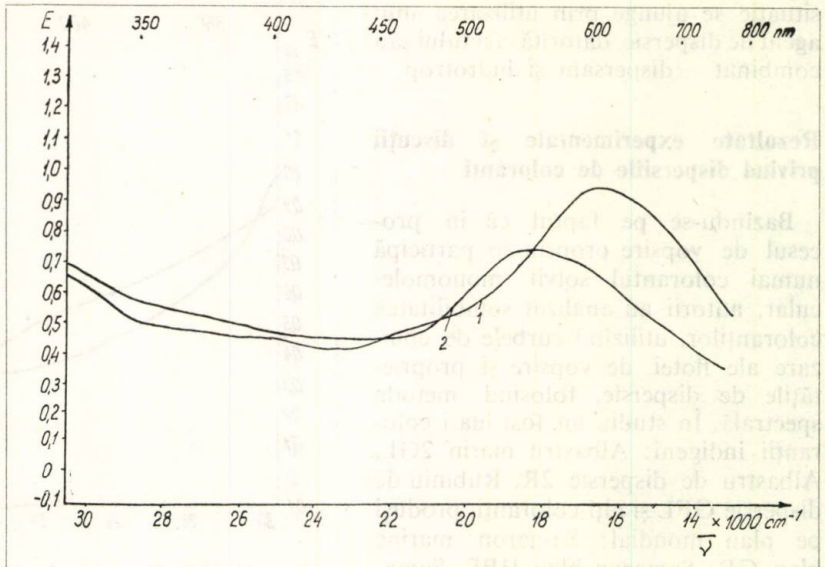


Fig. 4 a. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Albastru marin 2GL; *2* — Samaron marine blau GR în apă distilată.

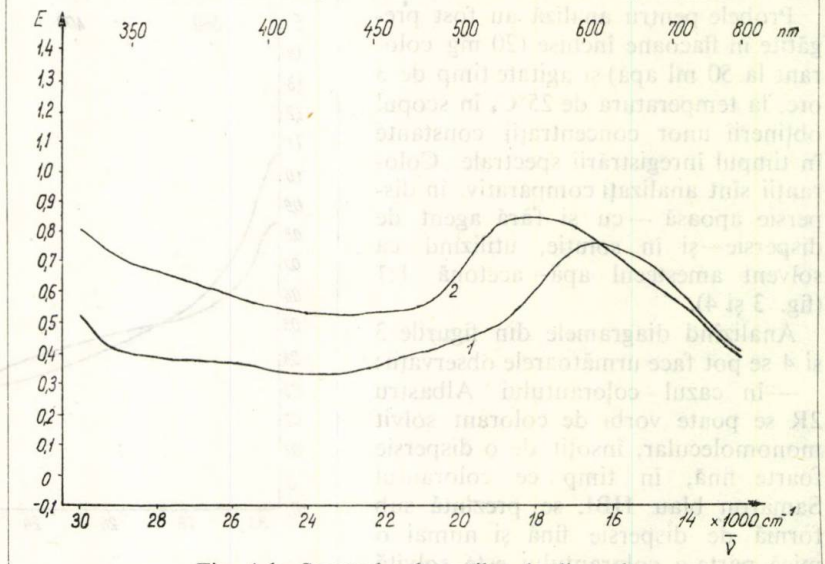


Fig. 4 b. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Samaron marine blau GR; *2* — Albastru marin 2GL în apă distilată cu agent de dispersie Dispersil.

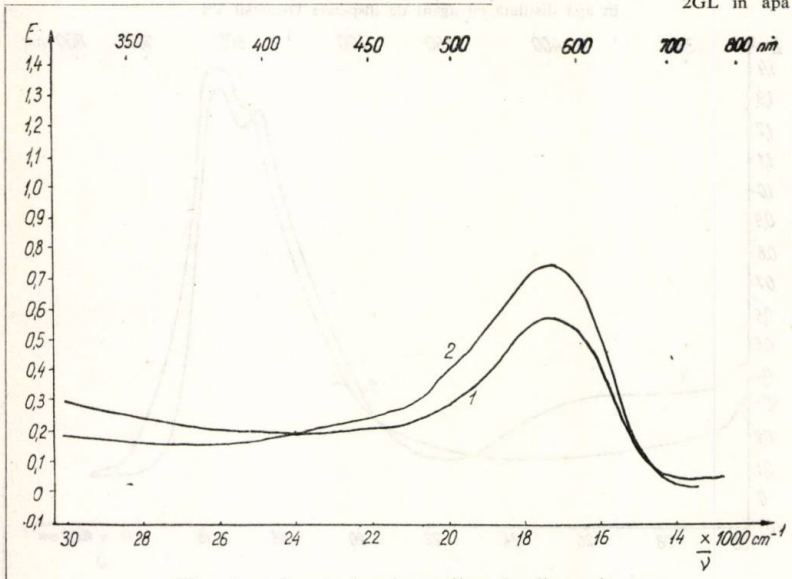


Fig. 4 c. Spectrul coloranților de dispersie:
1 — Samaron marin blau GR; *2* — Albastru marin 2GL în soluție cu amestec de apă distilată și acetonă 1:1

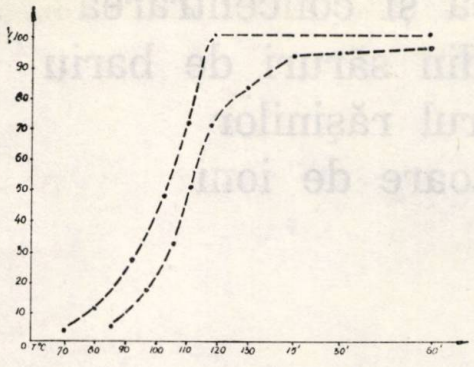


Fig. 5 a. Albastru marin 2GL, curba de epuizare.

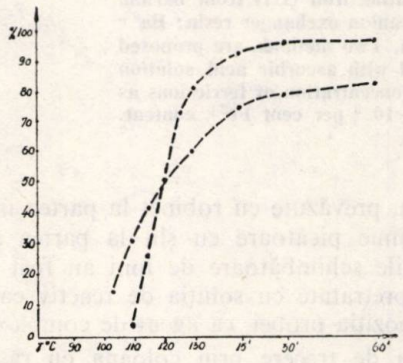


Fig. 5 b. Samaron marine blau GR, curba de epuizare.

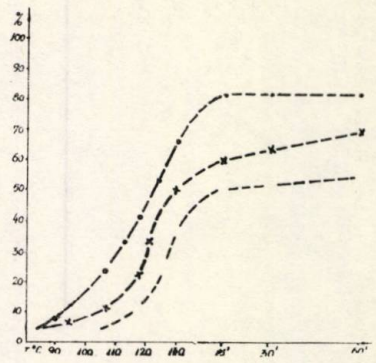


Fig. 5 c. Samaron blau HBL, curba de epuizare.

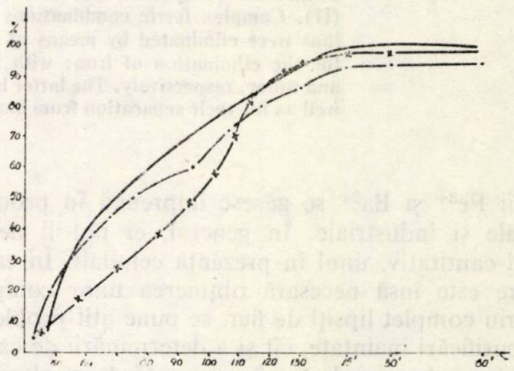


Fig. 5 d. Albastru de dispersie 2R curba de epuizare.

În concluzie, analiza spectrală în domeniul vizibil şi curbele de epuizare a băilor de vopsire la diferite concentraţii indică o dispersie mai fină, respectiv o solubilizare mai bună pentru coloranţii indigeni comparativ cu ceilalţi coloranţi analizaţi. Astfel, coloranţii Albastru 2R şi în special Albastru 2GL prezintă o distribuţie foarte apropiată de distribuţia ideală Nernst, rezultînd, de aici, proprietăţi optime de utilizare a coloranţilor indigeni în privinţa uniformităţii nuanţelor şi a profunzimii vopsirii.

Bibliografie

1. Muller, C., American Dyestuff Reporter, **59**, nr. 3, 1970, p. 37.
2. Stead, C. V., Review of Progress in Coloration and Related Topics, septembrie, 1969, p. 23
3. Borodkin, V. E., Bederdinova, L. A., Himiia i himiceskaia tehnologhiia, **16**, nr. 3, 1973, p. 438.
4. Patterson, R. P., Sheldon, Trans. Faraday Society, 1959, p. 1254.
5. Weingarten, R., Melliand Textilberichte, nr. 3, 1967, p. 301.
6. Weingarten, R., Textil Praxis, **28**, nr. 4, 1973, p. 231.
7. Kenneth, J., Skelly, J., Soc. of Dyers and Colourists, **89**, nr. 10 1973, p. 349.
8. Weingarten, R., Textil Praxis, **28**, nr. 7, 1973, p. 340.
9. Stevens, C. B., Textile Month, april. 1972, p. 82.
10. Gerd Schreiner, Textil Technik, nr. 6, 1974, p. 353.
11. Senner, P., Steiger, B., Textil-industrie, **72**, nr. 5, 1970, p. 383.
12. Lewis Willingham, W. Teinture of Apprêts, nr. 151, noiembrie-decembrie 1975, p. 2, 189.
13. Senner, P., Chemiefasern / Textilindustrie, mai, 1973, p. 430.
14. Senner, P., Melliand Textilberichte, nr. 8, 1974, p. 709.
15. Pogany, I., Bonciu, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1972, p. 152.

brevet

COMPOZIŢIE PELICULOGENĂ REACTIVĂ ŞI ANTICOROSIVĂ PENTRU PROTECŢIA CAROSERIILOR

BREVET R.S.R. Nr. 62956

Invenţia se referă la o compoziţie peliculogenă pentru protecţia caroseriilor, reactivînd în acelaşi timp suprafaţa metalică şi prevenind coroziunea sub stratul de vopsea ulterior aplicat.

Compoziţia este constituită din 5—15% răşină polivinilbutiral, 10—15% silicocromat bazic de plumb sau fosfaţi de crom şi zinc, 0,1—0,5% bicromat de potasiu în calitate de inhibitor de coroziune, 60—80% solvent ca, de exemplu, metiletilcetonă, toluen sau amestecurile cu 1—3% acid fosforic.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine o peliculă într-un singur strat cu proprietăţi anticorosive şi reactive;

— se usucă rapid la aer;

— se aplică uşor prin pulverizare;

— rezistă împreună cu sistemele aplicate ulterior la coacere în cuptor;

— sînt compatibile cu majoritatea sistemelor de vopsire şi finisare pentru caroserii;

— pelicula prezintă o bună aderenţă pe suport;

— reduce numărul de straturi de grunduri de la două sau chiar trei la unul singur;

— conţine agenţi care împiedică sedimentarea.

Dosar nr. 77379
Data înregistrării: 23.01.1974
Data publicării: 22.11.1977
Autori:
Chim. Grigore Maniu
Chim. Marieta Păduraru
Ing. Dumitru Neagu
Liviu Munteanu
Jose Iacobescu

Int. Cl.[2]: C 08 L 35/08
Titular: Întreprinderea de lacuri şi vopsele Policolor Bucureşti

▲ ▲ ▲

LUMINIȚA VLĂDESCU

Separarea și concentrarea fierului din săruri de bariu cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni

D.C. 546.723:661.183.123

Potassium thiocyanate was used with a view to separating iron (III) from barium (II). Complex ferric combinations were formed in the anion exchanger resin: Ba^{2+} ions were eliminated by means of 1 M KSCN solution. Two methods are proposed for the elimination of iron: with HCl and water, and with ascorbic acid solution and water, respectively. The latter is to be used for the concentration of ferric ions as well as for their separation from barium salts with $10^{-3}-10^{-5}$ per cent Fe^{3+} content.

Ionii Fe^{3+} și Ba^{2+} se găsesc împreună în produse naturale și industriale. În general, ei pot fi determinați cantitativ, unul în prezența celuilalt. În cazul în care este însă necesară obținerea unor compuși de bariu complet lipsiți de fier, se pune atît problema unei purificări înaintate, cît și a determinării de cantități extrem de mici de fier în prezență de mari cantități de bariu.

Astfel, pentru a stabili norma de calitate a unor săruri de bariu, este necesar să se dozeze cantitativ fierul din produși în care proporția acestui element este de 10^{-5} g %. Deoarece sensibilitatea metodelor de determinare cantitativă a fierului [1—5] este sub această limită, a fost necesară elaborarea unei metode de separare și concentrare a ionilor Fe^{3+}.

În acest scop, se propune folosirea rășinilor schimbătoare de anioni și a tiocianatului de potasiu, care asigură fixarea selectivă a fierului complexat în anionit, în timp ce cationii Ba^{2+} trec în soluție.

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Rășini schimbătoare de anioni puternic bazice Amberlite IRA-400 și Vionit AT-1.

— Soluții cu titru cunoscut de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck) și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck).

— $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ și $Ba(NO_3)_2$ „Reactivul" — București

— KSCN (Merck).

— Soluție apoasă 0,5% de α,α′-dipiridil (Chinoin— Budapesta).

— Acid ascorbic (Chinoin).

— Acid clorhidric „Reactivul".

— Spectrofotometre Specord UV—VIS și Spekol.

Determinarea cantitativă a ionilor a fost făcută spectrofotometric cu tiocianat de potasiu pentru ionii Fe^{3+} [1] și cu α,α′-dipiridil pentru Fe^{2+} [5] și gravimetric (ca sulfat de bariu) sau volumetric [3] în cazul bariului.

Toate experiențele de schimb ionic au fost realizate în coloane de sticlă de 30 cm lungime și cu diametrul de 1 cm, prevăzute cu robinet la partea inferioară și cu o pîlnie picătoare cu șlif la partea superioară.

Rășinile schimbătoare de ioni au fost umflate în apă și pretratate cu soluția de reactiv care a intrat în compoziția probei, ca agent de complexare.

Viteza de trecere prin coloana cu rășină a fost diferită: 0,5 cm^3/min pentru soluțiile de probă și de acid ascorbic și 1,3 cm^3/min în cazul soluțiilor de eluare.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale prezentate în lucrarea [6] au arătat o reținere cantitativă a fierului în rășini schimbătoare de anioni, în prezență de tiocianat de potasiu.

Combinațiile complexe Fe(III)—tiocianat fixate în rășină sînt distruse sub acțiunea acidului clorhidric 7M, cînd se formează anionii $[FeCl_4]^-$. La spălarea coloanei cu apă distilată și soluție de HCl 0,1M, echilibrele de reacție sînt deplasate spre existența cationilor Fe^{3+}, care sînt excluși de către rășina schimbătoare de anioni și părăsesc coloana.

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, a fost studiată influența concentrației soluției de tiocianat de potasiu asupra comportării la schimb ionic a cationilor Ba^{2+}.

S-a constatat că bariul este complet reținut de către rășinile schimbătoare de cationi și trece integral în soluție în cazul rășinilor schimbătoare de anioni.

Apare deci posibilă realizarea de separări Fe^{3+}—Ba^{2+}, atît prin schimb anionic, cît și cationic. În cazul de față este mai economic să se lucreze cu rășini schimbătoare de anioni, care reține fierul aflat în urme, realizîndu-se astfel atît separarea de bariu — elementul majoritar — cît și concentrarea fierului în rășină.

Metoda de separare propusă a fost aplicată pe amestecuri sintetice, care conțineau cantități cunoscute de ioni Fe^{3+} și Ba^{2+}, aflați în raportul Fe^{3+}/Ba^{2+} de la 1:2 la 1:2000.

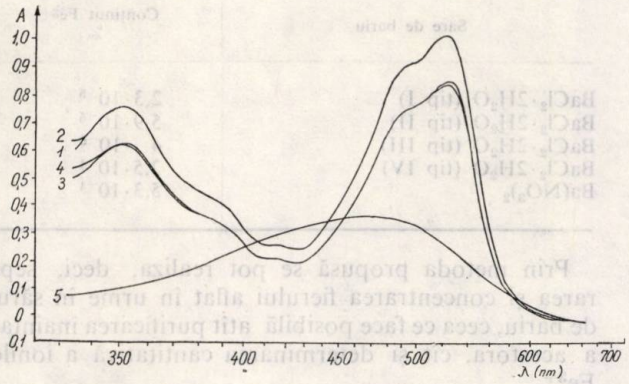


Fig. 1. Curbe de absorbţie optică:
1 — Fe^{2+} —α, α'-dipiridil; *2* — Fe^{2+} —α, α'-dipiridil — acid ascorbic — KSCN; *3*—Fe^{3+}—α, α'-dipiridil — acid ascorbic; *4* — Fe^{3+}—KSCN — acid ascorbic, -α, α'-dipiridil; *5* — Fe^{3+} — KSCN.

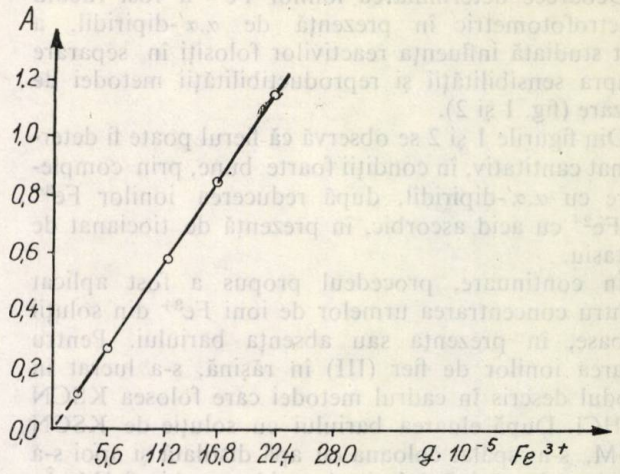


Fig. 2. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de cantitatea de ioni Fe^{3+}. Probele conţin diferite cantităţi de ioni Fe^{3+}, 1 cm³ soluţie 10^{-2}M acid ascorbic şi 2 cm³ KSCN 20% în balon cotat de 25 cm³.

Proba de analizat, conţinînd ionii de separat în prezenţă de KSCN 2M, a fost trecută printr-o coloană cu răşină schimbătoare de anioni, pretratată cu soluţia agentului de complexare. După eluarea bariului cu soluţie de KSCN 0,5 M, s-a trecut prin coloană HCl 7M şi apoi apă distilată şi HCl 0,1M pentru eluarea fierului. Volumele de eluent au fost determinate prin trasarea curbelor de eluţie.

Rezultatele prezentate în tabelul 1 arată că procedeul permite o bună separare a celor doi ioni, dar necesită să se lucreze cu acid clorhidric lipsit de clor şi să se folosească volume mari de eluent, ceea ce îi limitează aplicarea, în funcţie de sensibilitatea metodei de determinare cantitativă a fierului.

Tabelul 1

REZULTATELE UNOR SEPARĂRI Ba^{2+} — Fe^{3+} ÎN PREZENŢĂ DE KSCN şi HCl

Fe (III)			Ba (II)		
introdus, mg	eluat, mg	volum efluent, cm³	introdus, mg	eluat, mg	volum efluent, cm³
0,56	0,52	220	1,37	1,30	100
0,56	0,48	220	34,30	33,70	100
0,28	0,23	200	563,10	563,30	100

Pentru micşorarea volumului de eluent, astfel încît să se asigure obţinerea unor soluţii mult mai concentrate în fier la ieşirea din coloană, a fost studiată folosirea acidului ascorbic ca agent de reducere a ionilor Fe^{3+}. În aceste condiţii, complecşii Fe(III) — tiocianat, fixaţi în răşină, sînt distruşi şi ionii Fe^{2+}, excluşi de către anionit, vor părăsi coloana la simpla spălare cu apă.

Concentraţia minimă a soluţiei de acid ascorbic, suficientă pentru reducerea fierului, a fost determinată prin studii spectrofotometrice (tabelul 2 şi figura 1).

Din tabelul 2 reiese că reacţia are loc în raportul Fe(III): acid ascorbic = 2:1.

Tabelul 2

STABILIREA CANTITĂŢII MINIME DE ACID ASCORBIC NECESARE DISTRUGERII COMPLEXULUI Fe (III) — TIOCIANAT

KSCN 20%, cm³	Soluţie Fe (III) 10^{-2} M		Soluţie apoasă de acid ascorbic		A*
	cm³	g Fe^{3+}	conc.	cm³	
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10%	1	0
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	1%	1	0
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	0,1%	1	0
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	0,1%	0,1	> 2
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,1	> 2
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,2	1,5
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,3	0,95
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,4	0,67
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,5	0
2	1	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}M	0,6	0

*A = absorbţie optică

Tabelul 3

REZULTATELE SEPARĂRII ŞI CONCENTRĂRII FIERULUI(III) PRIN SCHIMB ANIONIC, ÎN PREZENŢĂ DE TIOCIANAT DE POTASIU ŞI ACID ASCORBIC

Volum soluţie influent, cm³	Fe (III)				Ba (II)			
	soluţie influent		soluţie efluent		soluţie influent		soluţie efluent	
	concentraţie, g/l	cantitate, g	volum, cm³	cantitate, g	concentraţie, g/l	cantitate, g	volum, cm³	cantitate, g
400	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-5}$	60	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
400	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-5}$	60	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	167	66,8000	500	66,8003
500	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	60	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	167	83,5000	600	83,3998

Deoarece determinarea ionilor Fe^{2+} a fost făcută spectrofotometric în prezență de α,α'-dipiridil, a fost studiată influența reactivilor folosiți în separare asupra sensibilității și reproductibilității metodei de dozare (fig. 1 și 2).

Din figurile 1 și 2 se observă că fierul poate fi determinat cantitativ, în condiții foarte bune, prin complexare cu α,α'-dipiridil, după reducerea ionilor Fe^{3+} la Fe^{2+} cu acid ascorbic, în prezență de tiocianat de potasiu.

În continuare, procedeul propus a fost aplicat pentru concentrarea urmelor de ioni Fe^{3+} din soluții apoase, în prezența sau absența bariului. Pentru fixarea ionilor de fier (III) în rășină, s-a lucrat în modul descris în cadrul metodei care folosea KSCN și HCl. După eluarea bariului cu soluție de KSCN 0,5M, s-a spălat coloana cu apă distilată și apoi s-a trecut prin rășină soluție de acid ascorbic 0,1M. În acest mod, ionii Fe^{2+} excluși de către anionit au părăsit cantitativ coloana la simplă spălare cu apă.

Volumele de eluent necesare pentru a scoate fierul din rășină sînt mult mai mici decît în cazul eluării cu HCl — după cum reiese din compararea datelor prezentate în tabelele 1 și 3 — ceea ce mărește posibilitățile de aplicare a metodei.

Metoda de separare și concentrare a fierului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de anioni, prin complexare cu tiocianat de potasiu și eluare cu o soluție apoasă de acid ascorbic și apă distilată, a fost aplicată în scopul determinării cantitative a ionilor Fe^{3+} aflați în urme în clorură și azotat de bariu de diferite tipuri de fabricație. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII FIERULUI (III) DIN SĂRURI DE BARIU, DUPĂ SEPARAREA ȘI CONCENTRAREA SA

Sare de bariu	Conținut Fe^{3+}, %
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (tip I)	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (tip II)	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (tip III)	$4 \cdot 10^{-6}$
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (tip IV)	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
$Ba(NO_3)_2$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$

Prin metoda propusă se pot realiza, deci, separarea și concentrarea fierului aflat în urme în săruri de bariu, ceea ce face posibilă atît purificarea înaintată a acestora, cît și determinarea cantitativă a ionilor Fe^{3+}.

Folosirea tiocianatului de potasiu prezintă următoarele avantaje: a) formarea cu ionii Fe^{3+} a unor combinații complexe neutre și anionice stabile, permițînd astfel separarea Fe^{3+}—Ba^{2+}; b) complecșii sînt colorați, putîndu-se urmări vizual procesul de concentrare a fierului în rășină.

Bibliografie

1. Zimmermann, M., „Photometric Metal and Water Analysis". W.V.C., M.B.H., Stuttgart, secțiunile B-b 6/1 (61) și 6/2 (61), 1962.
2. Pribil, J., „Complexonii în chimia analitică", Ed. tehnică, București, 1961.
3. Liteanu, C., „Chimie analitică cantitativă — Volumetria", Ed. didactică și pedagogică, București, 1969.
4. Popa, Gr., și Moldoveanu, S., „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed. tehnică, București, 1969.
5. Woods, S. T. și Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 1941 p. 551.
6. Popa, Gr. și Vlădescu, L., Rev. Roum. Chim., 22, nr. 5, 1977, p. 645.

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A AZOTATULUI DE POTASIU

BREVET R.S.R. NR. 60981

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a azotatului de potasiu, în sistem continuu sau discontinuu, prin reacția dintre acid azotic sau bioxid de azot și clorură de potasiu sau prin reacția de dublu schimb dintre clorură de potasiu și azotat de sodiu, cu separarea azotatului de potasiu din soluții apose.

Procedeul constă în introducerea în amestecul de reacție de alcool metilic sau etilic răcit în prealabil sub 0°C la un raport în greutate alcool : soluție apoasă egal cu 5—1 : 1, de preferință 1,5: 1; produsul cristalizat în aceste condiții se separă prin centrifugare, iar soluția-mumă se neutralizează în două trepte, mai întîi prin tratare cu $Ca(OH)_2$ pînă la $pH = 4{,}5$, apoi prin tratarea cu NaOH pînă la pH de circa 6,8, după care alcoolul se separă prin distilare, se răcește și se recirculă la precipitare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea azotatului de potasiu la temperatura ambiantă;

— permite evitarea problemelor severe de coroziune;

— permite obținerea azotatului de potasiu de puritate avansată;

— prezintă un procedeu simplu care se pretează la un sistem continuu de fabricație.

Dosar nr. 69753 Int. cl.: C 01 D 9/04
Data înregistrării: 14.02.1972 Cl.: 1,9/04
Data publicării: 20.04.1976 Titular:

Autori:
Dr. ing. Iuliu Virgil Florian Combinatul chimic-Craiova.
Moldovan,
Ing. Marinela Man,
Dr. doc. Iuliu Tiberiu Constantin Simionescu

scurte comunicări

ION GEORGESCU, MIRCEA RADU PETRESCU, CONSTANTIN SÂRBU

Obținerea fluorurii de sodiu de înaltă puritate

În această lucrare se descrie un procedeu de obținere a fluorurii de sodiu de înaltă puritate care poate fi folosită ca reactiv în lucrările de laborator, în cercetare, în fizica cuantică și în tehnica nucleară, la fabricarea unor emailuri, în industria optică și în scopuri medicale. Obținerea acestei substanțe este cunoscută, și în funcție de materiile prime de la care se pornește și de condițiile de lucru, tehnologia fabricării poate fi mai simplă sau mai complexă.

Sînt aplicate în practică procedee de obținere a fluorurii de sodiu prin descompunerea fluorosilicatului de sodiu [1] sau prin calcinarea amestecului de fluorură de calciu și carbonat de sodiu în anumite proporții și la temperaturi ridicate, procedee care conduc, însă, în final la obținerea unor substanțe de o calitate inferioară. Purificarea ulterioară a acestor produse tehnice este anevoioasă și necesită o aparatură specială, confecționată din materiale rezistente la acțiunea corosivă a ionului F^-. Procedee mai simple pornesc de la acid fluorhidric în soluție apoasă, prin neutralizarea acestuia cu o soluție de hidroxid de sodiu [2] sau carbonat de sodiu [3] la cald; se obține fluorură de sodiu mai pură, însoțită însă întotdeauna de hidroxid de sodiu, în cazul folosirii carbonatului rezultat în urma hidrolizei acestuia.

Practic, acțiunea corosivă a acidului fluorhidric crește cu temperatura, și în condițiile cînd este necesară obținerea unui produs finit foarte pur, apar probleme tehnice dificil de rezolvat, fiind necesară totodată în confecționarea unei aparaturi speciale din materiale perfect rezistente la acțiunea corosivă a acidului fluorhidric, care, în general, este foarte scumpă.

Pentru a elimina inconvenientul diminuării calității produsului final, respectiv al înglobării de hidroxid de sodiu în cristalele de fluorură de sodiu, cît și a dificultăților tehnice și economice menționate succint mai sus, autorii au cercetat și au experimentat posibilitatea obținerii fluorurii de sodiu foarte pure, care permite efectuarea sintezei la temperatura mediului, într-o aparatură confecționată din materiale plastice rezistente din punct de vedere chimic și mecanic în aceste condiții de temperatură.

Principiul metodei constă în neutralizarea acidului fluorhidric în soluție apoasă cu carbonat acid de sodiu. În aceste condiții nu se produce o creștere a temperaturii masei de reacție finale, față de temperatura inițială a celor doi reactanți.

Partea experimentală

S-au folosit ca materii prime o soluție apoasă de acid fluorhidric 50% ± 1, purificat în prealabil prin tratare chimică și redistilat, și bicarbonat de sodiu cristale, ambele substanțe fabricate în mod curent în țară.

Practic, soluția de acid fluorhidric menținută sub agitare, este tratată cu porțiuni mici de cristale de bicarbonat de sodiu, pînă cînd masa de reacție are pH = 7,5—8. Determinarea pH-ului s-a efectuat după cîteva ore pe o probă din apele de cristalizare. Cristalele separate de apele-mume prin centrifugare s-au spălat cu apă distilată. S-a continuat operația încă 10 min, după care s-au uscat la 90°C. Randamentul calculat pe acidul fluorhidric 100% luat în lucru este de minimum 85%.

Produsul rezultat de la uscare s-a analizat. În tabelul 1 sînt trecute rezultatele determinărilor analitice, iar pentru compararea calității, în tabel s-au trecut și caracteristicile calitative ale sortimentelor similare de fluorură de sodiu oferite de firmele BDH și Merck.

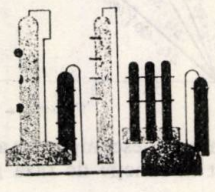
Concluzii

— Fluorura de sodiu rezultată din experimentarea efectuată de autori este comparabilă din punct de vedere calitativ cu sortimentele similare livrate de firme specializate în producerea de substanțe de înaltă puritate.

— Chimismul reacției de sinteză și tehnologia de lucru sînt foarte simple, și prin respectarea parametrilor de lucru se obține constant un produs final corespunzător calitativ.

Tabelul 1

Denumirea impurităților	Valoarea, %		
	BDH	Merck	produs rezultat din experimentare
Conținut	min. 99	99	99,7
Substanțe insolubile în apă	0,005	0,02	0,005
Aciditate liberă (HF)	0,04	0,05	0,04
Alcalinitate liberă (NaOH)	2 ml·NaOHN	0,05	0,04
Cloruri (Cl)	0,002	0,003	0,001
Sulfați (SO_4)	0,005	0,02	0,004
Fosfați (PO_4)	0,0005	—	0,0005
Fluorosilicați (SiF_6)	0,12	0,10	0,10
Fier (Fe)	0,002	0,002	0,0015
Metale grele (Pb)	0,002	0,001	0,001
Potasiu (K)	0,01	—	sub. 0,01



Bibliografie

1. Petrescu, M. R. și Georgescu, I. Obținerea fluorurii de amoniu de înaltă puritate folosită în industria electronică. Rev. chim. nr. 3, 1973.
2. Lebeau, P., Janot, M. M. Traité de Pharmacie Chimique, I, Chimie Minerale, ed. Masson et Cie, Paris, 1955, p. 8—16.
3. *** Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie — System nr. 21, Leipzig — Berlin, 1936, p. 297.

HINTS MIKLÓS

Contribuții la studiul descompunerii dolomitului

Dolomitul se calcinează sub formă de bulgări: bulgării pînă la 40 mm în cuptoare rotative, iar cei între 60 și 200 mm în cuptoare verticale. Procesul de calcinare al dolomitului în cuptoare rotative este binecunoscut fiind utilizat pe scară largă în industria metalurgică, pe cînd calcinarea în cuptoare verticale este mai puțin studiată. Datele privind cinetica descompunerii bulgărilor de dimensiuni mici nu se pot extinde deoarece cu schimbarea dimensiunilor se schimbă și mecanismul procesului, crescînd rolul rezistenței termice a crustei rezultate. Descompunerea calcarului în bulgări a fost amplu cercetată [1, 2, 3, 4], în schimb nu se găsesc în literatură date referitoare la cinetica descompunerii dolomitului.

Lucrarea de față își propune studiul descompunerii dolomitului în bulgări în scopul determinării timpului de descompunere.

Rezultate experimentale

Pentru studiul descompunerii dolomitului s-au utilizat bulgări de formă sferică, apreciindu-se că această formă se apropie cel mai mult de aceea a bulgărilor neregulați.

Determinările s-au executat cu sfere de diametre: 60, 80 și 100, 1100 mm, la temperaturi de 850, 1000, 1100 și 1200°C, în domeniul de temperatură în care are loc descompunerea dolomitului în cuptoare verticale. Pentru studiu sferele de dolomits-au introdus într-un cuptor electric și s-au calcinat la temperaturile fixate, măsurînd și înregistrînd în mod continuu temperatura în cuptor și temperatura în centrul sferei. Temperaturile s-au măsurat cu termocupluri de Pt-Pt-Rh. În figura 1 se prezintă evoluția temperaturii în miezul sferei de dolomit de 80 mm și în exteriorul ei, efectuînd calcinarea la 1 200 °C, iar în figura 2 se prezintă curbele obținute la diferite temperaturi, pentru o sferă de dolomit de diametru 60 mm. Din analiza diagramelor se constată următoarele:

— în cursul procesului de încălzire apar două paliere pe curba temperaturii miezului. Cele două paliere corespund temperaturii de descompunere a $MgCO_3$ (circa 800°C) și a $CaCO_3$ (circa 900°C). Diferențele de temperatură între temperatura exterioară și temperatura miezului (Δt_1 și Δt_2, fig. 1), arată că transferul de căldură din faza gazoasă către suprafața de reacție determină cinetica procesului, deci procesul se desfășoară după un model de transfer de căldură;

— descompunerea $MgCO_3$ și a $CaCO_3$ are loc în mod succesiv; în timpul descompunerilor temperatura miezului rămîne aproximativ constantă, deci cele două procese nu se influențează reciproc;

— $MgCO_3$ se descompune în perioada de încălzire a dolomitului;

— curbele obținute la diferite temperaturi (fig. 2) prezintă aceeași formă, în schimb lungimea palierelor și durata de descompunere se reduc cu creșterea temperaturii de calcinare;

— pentru stabilirea duratelor de descompunere ale $CaCO_3$ și $MgCO_3$, care reprezintă lungimile palierelor de pe curbele temperaturilor, s-au prelucrat rezultatele obținute în coordonate $\tau - R$, respectiv $\tau - 1/\Delta t_2$, corespunzător modelului matematic al granulei, indicat în literatură, [4], după cum urmează:

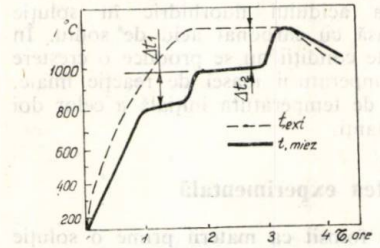


Fig. 1. Curbele timp-temperatură. $t = 1200°C$ $D = 80$ mm.

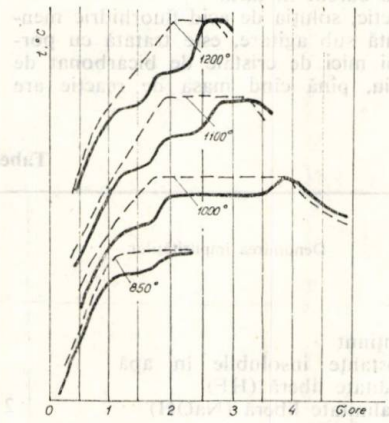


Fig. 2. Curbele timp-temperatură. $t = 850$, 1000, 1100 și 1200°C $D = 60$ mm.

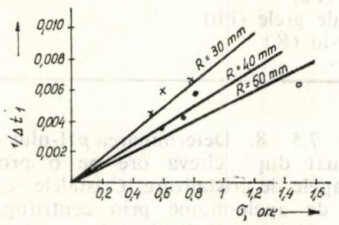


Fig. 3. Durata de descompunere a $MgCO_3$ din dolomit în funcție de $1/\Delta t_1$.

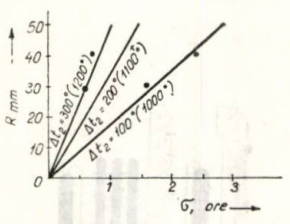


Fig. 4. Durata de descompunere a $CaCO_3$ din dolomit în funcție de raza granulei.

În figura 3 este reprezentată durata de descompunere a $MgCO_3$ din dolomit în funcție de diferența medie de temperatură pentru diferite diametre. Curbele verifică următoarea relație:

$$\tau_1 = \frac{4{,}1}{\Delta t_1} \cdot R \qquad (1) \qquad \varepsilon = \pm 15\%$$

Durata de descompunere a $CaCO_3$ din dolomit este reprezentată în figura 4, în funcție de diametru, pentru diferite diferențe de temperatură și este dată de relația:

$$\tau_2 = \frac{5{,}8}{\Delta t_2} \cdot R \qquad (2) \qquad \varepsilon = \pm 10\%$$

Durata totală de descompunere a unui bulgăre de dolomit de formă sferică va fi:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2$$

Ținînd cont de compoziția fazei gazoase care conține 15—40% CO_2 în funcție de natura combustibilului utilizat, timpul de descompunere obținut se majorează cu 5—10%, valoare rezultată din cercetările lui Wührer privind descompunerea calcarului [2].

Pentru bulgări de altă formă geometrică decît sferă, timpul de descompunere se determină prin introducerea factorului de formă, propus de Wührer, care este 1 pentru sferă; 1, 23 pentru cub; 1,40 pentru cilindru și 2,56 pentru placă [2].

Concluzii

S-au stabilit relațiile de calcul pentru determinarea timpului de descompunere a dolomitului. Aceste relații se pot utiliza în cazul în care se cunoaște forma, granulometria dolomitului și regimul termic al cuptorului.

Notații

τ_1 — durata de descompunere a $MgCO_3$, h;
τ_2 — durata de descompunere a $CaCO_3$, h;
Δt_1, Δt_2 — diferența medie de temperatură între temperatura în cuptor și temperatura de descompunere a $MgCO_3$, respectiv a $CaCO_3$, °C;
R — raza sferei (jumătate din grosimea bulgărului) mm;

Bibliografie

1. Wührer, I., Radermacher, G., Chem. Ing. Techn. **28**, nr. 5, 1956, p. 326.
2. Wührer I., Radermacher G., Chem. Ing. Techn. **30**, nr. 1, 1958, p. 18.
3. Hills, W. D., Chem. Eng. Sci **23**, 1968 p. 297.
4. Calistru, C., Leonte, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică, București, 1972.

* * *

utilaj chimic

Recipiente sub presiune solicitate în domeniul elastoplastic*

1. Punerea problemei

La calculul organelor de mașini sau al elementelor de construcție a aparatelor (corpuri cilindrice, funduri bombate etc.) se procedează, de regulă, la cercetarea rezistenței. De cele mai multe ori se neglijează deformațiile care apar sub sarcină, deoarece, *în cazul materialelor metalice*, deformațiile modifică aproape imperceptibil forma elementelor de construcție și, în general, nu împietează asupra comportării lor în funcționare [1]. Sub presiune interioară, secțiunea circulară cu abateri de formă își îmbunătățește forma, după cum se știe, ceea ce duce și la micșorarea vîrfurilor (locale) de efort unitar corespunzătoare. Se precizează că, în cazul utilizării materialelor nemetalice (plastice) drept material de construcție, deformațiile urmează a fi luate în considerație încă din faza de proiectare. Chiar în cazul materialului metalic lucrînd la temperaturi ridicate — în condiții de fluaj — deformațiile trebuie luate în considerație. Tot în cazul recipientelor executate din material metalic, lucrînd la temperaturi sub cele de fluaj, există situații cînd deformațiile joacă un rol precumpănitor. Astfel sînt cazurile în care se urmărește fie deformabilitate mare sau suprasolicitare importantă (exemplu: compensatoare de dilatație), fie menținerea deformațiilor în limite restrînse, pentru a se asigura o funcționare convenabilă (exemplu: anumite tipuri de etanșări). Sînt posibile și cazuri cînd deformația este impusă elementului de construcție și determină în acesta solicitări sporite.

Rezultă astfel necesitatea de a nu gîndi numai în eforturi unitare, ci și în deformații, elastice sau remanente, după caz. Se ajunge astfel la necesitatea examinării domeniilor plastice de solicitări și de deformații.

2. Solicitări și deformații [2]

Se consideră o bară cu crestături (concentratoare de eforturi unitare, fig. 1), care poate servi drept model pentru un element de construcție solicitat neomogen (exemplu: corp cilindric sub presiune, cu racord). Figura 1, a se referă la cazul solicitării elastice. Atîta timp cît efortul unitar maxim, σ_k, la rădăcina crestăturii, se află sub valoarea σ_c, corespunzînd limitei de curgere, materialul se află în domeniul elastic. Linia OA redă evoluția atît a sarcinii P, cît și a efortului unitar σ, funcție de lungirea relativă ε. Atîta timp cît sarcina $P < P_c$ care determină atingerea limitei de curgere, ea este preluată elastic, inclusiv în cazul ciclurilor de sarcină (linia întreruptă din figura 1,a reprezintă descărcarea; ea coincide, de fapt, cu linia plină).

Dacă se procedează la ridicarea încărcării peste sarcina P_c, care determină curgerea (punctul A, fig. 1,b), atunci în punctul de solicitare maximă, $\varepsilon > \varepsilon_c$, unde ε_c este lungirea la limita de curgere, apar deformații plastice. Zona plastifiată nu mai participă la preluarea sarcinii, iar lungirea crește mai pronunțat decît sarcina; dependența sarcină-lungire nu mai este liniară, iar dreapta OA continuă cu porțiunea curbă AB. În timp ce, însă, sarcina care poate fi preluată crește datorită *efectului de consolidare* pe care îl exercită zonele secțiunii ce se află încă în domeniul elastic de solicitare (porțiunea AB), efortul unitar rămîne limitat la valoarea σ_c a limitei de curgere (linia AC). În cazul descărcării complete, pînă la $P = O$, evoluția sarcinii este reprezentată prin dreapta BB', paralelă cu OA. În locul de solicitare maximă rămîne o deformație remanentă ε_{rem}, reprezentată prin segmentul OB' de pe axa absciselor. Dependența $\sigma - \varepsilon$ evoluează după CC', paralelă și ea cu OA, punctul C' corespunzînd lungirii remanente ε_{rem} și *efortului unitar remanent* (de compresiune) — σ_{rem}. Dacă jocul încărcare-descărcare se repetă, sarcina P evoluează după dreapta $B'BB'$, iar efortul unitar după $C'CC'$, corespunzînd unei comportări elastice.

De remarcat faptul că, în timp ce sarcina P pulsează între valorile zero și maximum, efortul unitar, în locul de maximă solicitare, variază între efortul unitar de compresiune

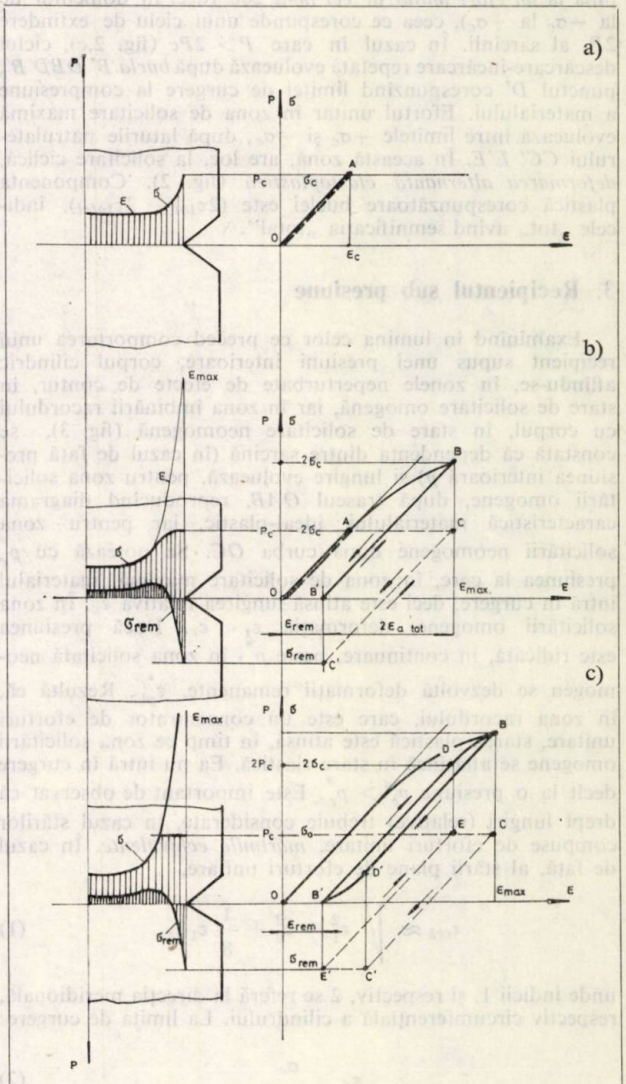


Fig. 1. Diagrame încărcare — lungire, respectiv efort unitar — lungire [2]

* Materialul de față a fost prezentat în seminarul științific al Catedrei de utilaj chimic din Institutul politehnic-București, februarie, 1977.

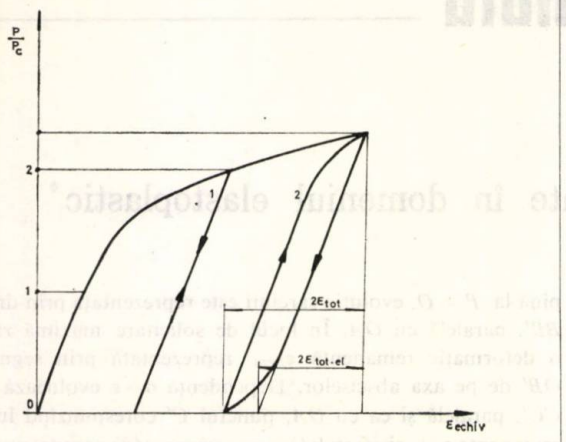


Fig. 2. Lungire totală şi lungire elastică la piese solicitate neomogen, pulsator [3]

(remanent) σ_{rem} şi efortul unitar de întindere σ_c; sarcinii pulsatorii îi corespunde o solicitare alternantă.

Admiţînd, ca în cele ce preced, că materialul se comportă *ideal-plastic*, linia de descărcare CC' poate rămîne rectilinie pînă la *un efort unitar de cel mult* $2\sigma c$ (deci în domeniul de la $-\sigma_c$ la $+\sigma_c$), ceea ce corespunde unui ciclu de extindere $2P_c$ al sarcinii. În cazul în care $P > 2Pc$ (fig. 2,*c*), ciclul descărcare-încărcare repetată evoluează după *bucla* $B'DBD'B'$, punctul D' corespunzînd limitei de curgere la compresiune a materialului. Efortul unitar în zona de solicitare maximă evoluează între limitele $+\sigma_c$ şi $-\sigma_c$, după laturile patrulaterului $CC'E'E$. În această zonă, are loc, la solicitare ciclică, *deformarea alternantă elastoplastică* (fig. 2). Componenta plastică corespunzătoare buclei este $(2\varepsilon_{tot} - 2\varepsilon_{totel})$, indicele „tot„ avînd semnificaţia „total".

3. Recipientul sub presiune

Examinînd în lumina celor ce preced comportarea unui recipient supus unei presiuni interioare, corpul cilindric aflîndu-se, în zonele neperturbate de efecte de contur, în stare de solicitare omogenă, iar în zona îmbinării racordului cu corpul, în stare de solicitare neomogenă (fig. 3), se constată că dependenţa dintre sarcină (în cazul de faţă presiunea interioară p) şi lungire evoluează, pentru zona solicitării omogene, după traseul OAB, reproducînd diagrama caracteristică materialului ideal-plastic, iar pentru zona solicitării neomogene după curba OC. Se notează cu p_c^* presiunea la care, în zona de solicitare maximă, materialul intră în curgere, deci este atinsă lungirea relativă ε_c. În zona solicitării omogene, deformaţia $\varepsilon_1 < \varepsilon_c$. Dacă presiunea este ridicată, în continuare, peste p_c^*, în zona solicitată neomogen se dezvoltă deformaţii remanente. ε_{pl}^*. Rezultă că, în zona racordului, care este un concentrator de eforturi unitare, starea plastică este atinsă, în timp ce zona solicitării omogene se află încă în stare elastică. Ea nu intră în curgere decît la o presiune $p_c^m > p_c^*$. Este important de observat că drept lungiri (relative) trebuie considerate, în cazul stărilor compuse de eforturi unitare, *mărimile echivalente*. În cazul de faţă, al stării plane de eforturi unitare,

$$\varepsilon_{ech} \approx \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \frac{1}{8}\varepsilon_1\varepsilon_2}, \qquad (1)$$

unde indicii 1, şi respectiv, 2 se referă la direcţia meridională, respectiv circumferenţială a cilindrului. La limita de curgere:

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E}, \qquad (2)$$

limita de curgere determinîndu-se, pentru oţeluri-carbon, ca efortul unitar la care deformaţia plastică este de 0,2%: $\sigma_c = \sigma_{0,2\%}$. Pentru oţeluri cu plasticitate mare, deci cu raport $\frac{\sigma_r}{\sigma_c}$ de valoare mare, tendinţa este de a se considera deformaţii plastice simţitor mai mari, de exemplu 1% în cazul oţelurilor austenitice anticorosive de tipul Cr18—Ni10. Efectul de consolidare menţionat la punctul 2 se ia în consideraţie prin intermediul *coeficientului de consolidare*:

$$\Phi = \frac{p^*}{p_c^*} \; (> 1) \qquad (3)$$

unde p^* este presiunea pentru care, în zona de maximă solicitare, se admite o deformaţie plastică de valoare ε_{pl}^* (fig. 3).

4. Elemente de calcul

4.1. *Evaluări de coeficienţi de consolidare.* Se consideră, pentru fixarea ideilor, o grindă de secţiune dreptunghiulară, supusă încovoierii pure. Coeficientul de consolidare se exprimă sub forma [4]:

$$\Phi = \frac{M_{pl}}{M_c} = \frac{1}{2}\left[3 - \left(\frac{\rho_{pl}}{\rho_c}\right)^2\right], \qquad (4)$$

unde M_{pl} este momentul încovoietor preluat la ε_{max} lungire admisă a fibrei extreme [$\varepsilon_{max} > \varepsilon_c$, unde ε_c este dat de relaţia (2)] M_c — momentul preluat la ε_c lungire a fibrei extreme; $\rho = \frac{h}{2\varepsilon_c}$ — raza de curbură datorită momentului M_c; $\rho_{pl} = \frac{h}{2\varepsilon_{max}}$ — raza de curbură datorită momentului M_{pl}; h — înălţimea secţiunii.

Dacă grinda este solicitată la întindere şi la încovoiere, adică de eforturile unitare σ_m (corespunzînd, de exemplu, eforturilor unitare membrană din peretele unui recipient) şi de cele datorite încovoierii, σ_i (fig. 4, a), pentru cazul:

$$\sigma_{m+i} = \sigma_m + \sigma_i = \sigma_c, \qquad (5)$$

se poate scrie:

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E} = \frac{\psi\sigma_c + (1-\psi)\sigma_c}{E}, \qquad (6)$$

unde:

$$\psi = \frac{\sigma_m}{\sigma_{m+1}}; \quad 1 - \psi = \frac{\sigma_i}{\sigma_{m+i}}.$$

Admiţînd că începutul articulaţiei plastice revine numai încovoierii (fig. 4,b şi 4,c), pentru materialul ideal plastic şi păstrînd forma relaţiei (6):

$$\varepsilon'_{max} = \frac{\psi\sigma_c}{E} + (1-\psi)\,\varepsilon_{max}, \qquad (7)$$

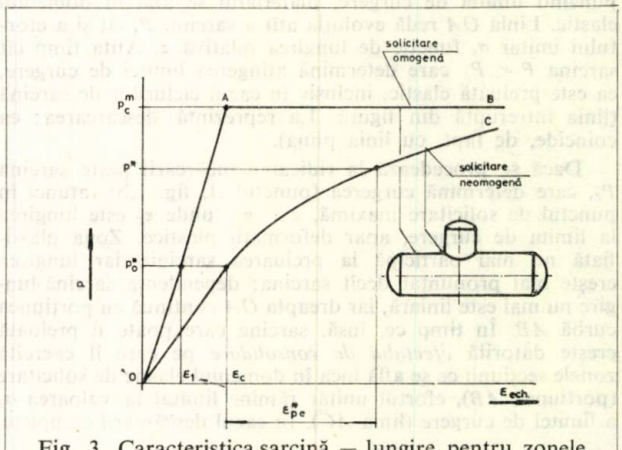


Fig. 3. Caracteristica sarcină — lungire pentru zonele de solicitare omogenă, respectiv neomogenă ale unui recipient cu racord [2]

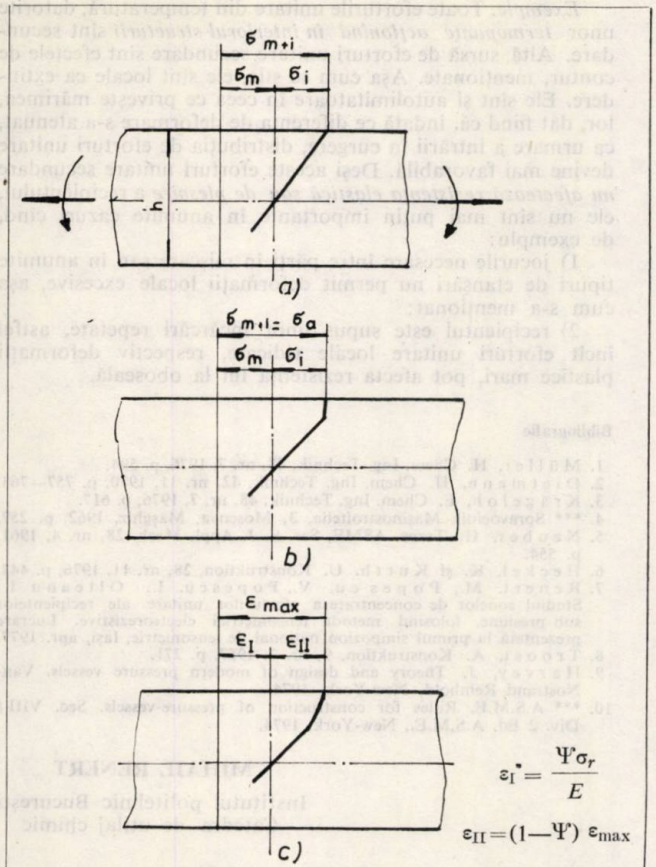


Fig. 4. Grindă de secţiune dreptunghiulară, solicitată la încovoiere şi întindere.

deci:

$$\frac{\rho_{pl}}{\rho_c} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon'_{max}} = \frac{\sigma_c/E}{\frac{\Psi'\sigma_c}{E} + (1-\Psi')\,\varepsilon_{max}}, \qquad (8)$$

unde s-au utilizat relaţiile (2) şi (7). Pe această bază poate fi calculat coeficientul de consolidare [rel. (4)].

Exemplu de calcul. Se consideră un oţel cu $\sigma_c = 2900$ daN/cm². Deoarece $E = 2{,}1\times10^6$ daN/cm², $\varepsilon_c = \frac{2900}{2{,}1\times10^6} = 1{,}38\times10^{-3}$. Admiţînd $\varepsilon'_{max} = 1{,}25\ \varepsilon_c$ (deci 0,25% deformaţie plastică raportată la deformaţia elastică la limita de curgere a materialului ideal-plastic), urmează din relaţia (8):

$$\frac{\rho_{pl}}{\rho_c} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon'_{max}} = \frac{1}{1{,}25}$$

şi, din relaţia (4), pentru coeficientul de consolidare:

$$\Phi = \frac{M_{pl}}{M_c} = \frac{1}{2}\left[3 - \left(\frac{1}{1{,}25}\right)^2\right] = 1{,}18$$

Rezultă că, în condiţiile problemei, se ajunge la o capacitate portantă ce depăşeşte cu 18% pe cea corespunzînd atingerii limitei de curgere în fibra cea mai solicitată.

4.2. *Concentrări de eforturi unitare.* În cele ce preced, a fost abordată problema deosebit de importantă a zonelor de concentrare a eforturilor unitare în elementele de construcţie ale recipientelor sub presiune. Aici se dovedeşte utilă relaţia lui Neuber [5 şi 6]:

$$\alpha^2 = \alpha_\sigma \cdot \alpha_\varepsilon, \qquad (9)$$

în formularea autorului: „Media geometrică a coeficienţilor de concentrare a eforturilor unitare, α_σ, şi a deformaţiilor, α_ε, pentru orice tip de dependenţă efort unitar-deformaţie (inclusiv dependenţă neliniară) este egală cu coeficientul de concentrare, α, pentru comportare liniar-elastică (Hooke)". Autorul a arătat că teoria, dedusă pentru stare de forfecare plană, este susceptibilă a fi generalizată, cu aproximare bună, la stări plane sau spaţiale de eforturi unitare. Aplicată într-un caz concret de recipient sub presiune, supus tensometrării, relaţia s-a confirmat [7]. Pentru deformaţii (lungiri relative):

$$\alpha_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{total}}{\varepsilon_c}. \qquad (10)$$

Se reaminteşte că deformaţiile ε sînt mărimi echivalente în cazul de faţă, al stării plane de eforturi unitare şi de deformare. După depăşirea deformaţiei la limita de curgere:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_c + \varepsilon_{pl}, \qquad (11)$$

unde ε_{pl} este partea plastică a deformaţiei, iar ε_c este dat de relaţia (2). Ţinînd seamă de relaţia (11), relaţia (10) devine:

$$\alpha_\varepsilon = 1 + \frac{\varepsilon_{pl}}{\varepsilon_c} = 1 + \frac{\varepsilon_{total} - \varepsilon_c}{\varepsilon_c}. \qquad (12)$$

După intrarea în curgere, în zona de solicitare neomogenă:

$$\alpha_\sigma = \frac{\sigma_c + \Delta\sigma}{\sigma_c} = 1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_c} \qquad (13)$$

unde $\Delta\sigma$ este efortul unitar aparent * preluat peste σ_c. Pentru dependenţa $\Delta\sigma - \varepsilon_{pl}$ se admite după T r o o s t [8]:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_c} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{1 + (\varepsilon_{pl}/\varepsilon_c)^2}\right] = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{1 + (\alpha\varepsilon - 1)^2}\right] \qquad (14)$$

adică:

$$\alpha_\sigma = 1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{1 + (\alpha_\varepsilon - 1)^2}\right], \qquad (15)$$

unde s-a ţinut seamă de relaţiile (12) şi (13). Relaţiile (11) şi (15) sînt valabile pentru $\sigma > \sigma_c$; cînd $\sigma \leqslant \sigma_c$, $\alpha_\varepsilon \equiv 1$ şi $\alpha_\sigma = \alpha$.

Exemplu numeric. Se determină experimental $\alpha_\varepsilon = 3$. Atunci, conform relaţiei (15), $\alpha_\sigma = 1{,}4$. Pentru domeniul liniar-elastic se calculează, cu relaţia (9):

$$\alpha = \sqrt{3\times1{,}4} = 2{,}05; \quad (\sigma < \sigma_c)$$

Exemplul numeric confirmă cantitativ faptul cunoscut, că intrarea în curgere atenuează vîrfurile de efort unitar. Pentru ca acest efect să se reflecte în calculele efectuate după metoda prezentată, adică pentru ca $\alpha_\sigma < \alpha$, este necesar ca valorile numerice $\alpha_\varepsilon > \alpha$.

Este de remarcat faptul că intrarea în curgere, deci dezvoltarea unor eforturi unitare remanente, are drept consecinţe:

a) sporirea susceptibilităţii materialului la acţiunea agenţilor corosivi;

b) limitarea rezistenţei la oboseală oligociclică.*

5. Conceptele de eforturi unitare primare şi secundare [8].

Conceptele menţionate ocupă un loc important în aprecierea rezistenţei recipientelor sub presiune, pe baza unor documente cu caracter normativ, de largă circulaţie internaţională [10—12]. Ele se pot înţelege dacă se iau în consideraţie cele expuse cu privire la solicitările în domeniul plastic.

Eforturile unitare primare sînt repartizate aproximativ uniform pe grosimea peretelui, ca eforturile unitare membrană, sau neuniform, ca eforturile unitare din încovoiere, datorite unor forţe exterioare. Ele nu se micşorează simţitor nici atunci cînd materialul intră în curgere. Deoarece o dimensionare sau o încărcare greşită poate avea drept consecinţă o deformare excesivă, urmată de rupere, eforturile unitare primare se limitează la:

$$\sigma_c/\sigma_c, \text{ respectiv, } \sigma_r/C_r,$$

dacă este vorba despre eforturi unitare membrană pe spaţii mari şi la $1{,}5\,\sigma_a$ dacă este vorba despre eforturi unitare membrană sau din încovoiere, locale, respectiv dacă este vorba despre suma eforturilor unitare primare. Cu C s-a

* Calculat în ipoteza că materialul s-ar comporta liniar-elastic, cu modulul de elasticitate E, la valori $\sigma = \sigma_c + \Delta\sigma$ ce depăşesc limita de curgere.

notat coeficientul de siguranţă, indicii avînd semnificaţia: c-raportat la limita de curgere; r-raportat la rezistenţa de rupere, iar σ_a-efortul unitar admisibil. Cu $C_c = 1{,}5$, conform definiţiei rezistenţei admisibile, σ_a, teoretic un efort unitar primar nu poate depăşi limita de curgere, cu condiţia ca elementul de construcţie să fie dimensionat corect.

Exemple. Eforturile unitare membrană în peretele unui recipient supus presiunii exterioare sau interioare se datoresc acestei presiuni şi acţionează atît timp cît se menţine presiunea. De asemenea, eforturile unitare de încovoiere, acţionînd în plăci supuse presiunii sau unor sarcini aplicate structurii, se datoresc acestor sarcini şi se menţin atît timp cît se menţine sarcina. Alt exemplu de eforturi unitare primare sînt cele datorite vîntului, zăpezii sau altor încărcări active. Ele dau naştere întinderii, compresiunii sau încovoierii, eforturile unitare respective urmînd a fi însumate cu cele datorite presiunii, pentru determinarea efortului unitar total.

Eforturi unitare secundare, sînt cele care, nici după intrarea în curgere, nu duc la deformaţii plastice mai mari şi care se *autolimitează*, ca şi deformaţiile respective. În această categorie intră cele mai multe eforturi unitare din temperatură, dar şi eforturi unitare datorite forţelor exterioare şi care acţionează în zonele de trecere de la o formă geometrică la alta (datorite efectelor de contur). În acest din urmă caz, din punctul de vedere al solicitărilor, deformarea plastică îmbunătăţeşte forma, reducînd eforturile unitare, însă se pot manifesta deformaţii relativ mari (v. pct. 1.2). Eforturile unitare secundare se admit ca atare sau însumate cu eforturile unitare primare, pînă la nivelul ($C_c = 1{,}5$)

$$3\sigma_a = 2\sigma_c, \qquad (17)$$

respectiv σ_r. Aceasta înseamnă că, chiar la dimensionare corectă, trebuie aşteptată curgere limitată (fig. 2, dreapta 1 în cazul încărcării repetate), nu însă un joc al deformaţiilor după bucla 2 din figura 2.

Exemple. Toate eforturile unitare din temperatură, datorite unor *termopante acţionînd în interiorul structurii* sînt secundare. Altă sursă de eforturi unitare secundare sînt efectele de contur, menţionate. Aşa cum se ştie, ele sînt locale ca extindere. Ele sînt şi autolimitatoare în ceea ce priveşte mărimea, lor, dat fiind că, îndată ce diferenţa de deformare s-a atenuat, ca urmare a intrării în curgere, distribuţia de eforturi unitare devine mai favorabilă. Deşi aceste eforturi unitare secundare *nu afectează rezistenţa elastică sau de plesnire* a recipientului, ele nu sînt mai puţin importante în anumite cazuri cînd, de exemplu:

1) jocurile necesare între părţi în mişcare sau în anumite tipuri de etanşări nu permit deformaţii locale excesive, aşa cum s-a menţionat;

2) recipientul este supus unor încărcări repetate, astfel încît eforturi unitare locale ridicate, respectiv deformaţii plastice mari, pot afecta rezistenţa lui la oboseală.

Bibliografie

1. Müller, H. Chem. Ing. Technik, **48**, nr. 7, 1976, p. 594.
2. Dietmann, H. Chem. Ing. Technik, **42**, nr. 11, 1970, p. 757—763.
3. Krägeloh, E. Chem. Ing. Technik, **48**, nr. 7, 1976, p. 617.
4. *** Spravocinik Maşinostroitelia, 3, Moscova, Maşghiz, 1962, p. 257.
5. Neuber, H, Trans. ASME, Ser. E. J. Appl. Mech. **28**, nr. 4, 1961, p. 554.
6. Heckel, K. şi Kurth. U. Konstruktion, **28**, nr. 11, 1976, p. 443.
7. Renert. M., Popescu, V., Popescu. I., Olteanu I.: Studiul zonelor de concentrare a eforturilor unitare ale recipientelor sub presiune, folosind metoda tensometriei electrorezistive. Lucrare prezentată la primul simpozion naţional de tensometrie, Iaşi, apr. 1977.
8. Troost, A. Konstruktion, **9**, nr. 7, 1957, p. 271.
9. Harvey, J. Theory and design of modern pressure vessels. Van-Nostrand Reinhold, New-York, 1974.
10. *** A.S.M.E. Rules for construction of pressure-vessels. Sec. VIII / Div. 2 Ed. A.S.M.E., New-York. 1974.

MIHAIL RENERT

Institutul politehnic Bucureşti
Catedra de utilaj chimic

* * *

brevet

COMPOZIŢIE LUBRIFIANTĂ PENTRU AMBUTISAREA TABLELOR DE OŢEL

BREVET R.S.R. Nr. 62943

Invenţia se referă la o compoziţie lubrifiantă pentru ambutisarea profundă şi foarte profundă a elementelor de tablă din oţel de la caroseria autovehiculelor.

Compoziţia, conform invenţiei, este constituită din: 50—80% greutate reziduu de la distilarea acizilor graşi, avînd densitatea la 20°C de 0,920—0,950, cifra de saponificare de 120—180 mg KOH/g, cifra de iod de 35—65 mg I_2/g, viscozitatea la 100°C de 30—50 cSt, sulfurizat cu 3—6% greutate sulf la temperatura de 135—165°C timp de 2—5 ore; 5—15% greutate stearină, avînd cifra de saponificare de 185—210 mg KOH/g; 5—15% greutate oleat de trietanolamină obţinut prin amestecarea la temperatura de 40—70°C, timp de 1—2 ore, a 50% greutate oleină tehnică avînd densitatea la 15°C de 0,880—0,900, cifra de iod de 50—90 mgI_2/g, cifra de saponificare de 160—210 mg KOH/g şi 50% greutate trietanolamină; 4—10% greutate naftenat de plumb avînd un conţinut de 25—35% greutate plumb; 6—10% greutate uleiuri minerale distilate în vid, avînd viscozitatea de 20—75 cSt la 50°C şi punctul de inflamabilitate de 150—240°C.

Compoziţia lubrifiantă pentru ambutisare, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se obţine printr-un procedeu simplu în instalaţiile existente;

— are o largă aplicabilitate, cu rezultate bune;

— se obţine din materii prime accesibile şi ieftine;

— se poate înlătura de pe piesele metalice prin spălare cu apă alcalină;

— asigură protecţia anticorosivă de lungă durată a pieselor prelucrate, în timpul stocajului dintre fazele de fabricaţie.

Dosar nr. 77119 — Int. Cl.[2]: C 10 M 1/00
Data înregistrării: 26.12.1973 — C 10 M 3/00
Data publicării: 22.11.1977

Autori:
Ing. Aurelian Popescu
Ing. Constantin Dobrescu
Chim. Ana Barbu
Ing. Cezar Nistor
Ing. Nicolaie Marinescu
Marin Zotta

Titular: Institutul de cercetări şi proiectări tehnologice pentru rafinării şi petrochimie, Ploieşti

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Aspecte privind transferul de tehnologie în țările capitaliste

Ca urmare a ritmului tot mai accelerat de înlocuire a unor procedee, mașini și utilaje cu altele mai perfecționate, numărul de brevete, know-how-uri și licențe crește pe plan mondial an de an. În această situație s-a creat un adevărat comerț de licențe cunoscut sub numele de transfer de tehnologie. Pe baza unui studiu efectuat de banca federală a R. F. Germaniei, o serie de țări capitaliste industrializate se găsesc într-un mare deficit în ceea ce privește transferul de tehnologie. Dintre toate țările capitaliste, singurele care au realizat în anul 1973 un excedent din transferul de tehnologie au fost Anglia, S.U.A. și Elveția. Astfel, în franci francezi, S.U.A. a achiziționat în 1973 licențe în valoare de 1 708 mil. franci și a vîndut licențe în valoare de 15 917 mil. franci, realizînd un excedent de 14 209 mil. franci. Anglia, în același an a cumpărat licențe în valoare de 1 556 mil. franci și a vîndut licențe în valoare de 1 820 mil. franci realizînd un excedent de 264 mil. franci, iar Elveția a achiziționat licențe în valoare de 1 392 mil. franci și a vîndut licențe în valoare de 5 467 mil. franci, realizînd un excedent de 4 075 mil. franci. Cel mai mare deficit în transferul de tehnologie în Europa, se întîlnește în R. F. Germania respectiv 1 770 mil. de franci. Acest deficit este datorat faptului că în timp ce importul de tehnologie a costat 2 767 mil. franci, din exportul de tehnologie nu s-au obținut decît 997 mil. franci.

Pe locul doi în Europa din punctul de vedere al deficitului rezultat din transferul de tehnologie în anul 1973 se află Italia cu 1 649 mil. franci, urmată de Franța cu un deficit de 1 205 mil. franci și de Olanda cu 213 mil. franci.

Dintre celelalte țări capitaliste Japonia ocupă în 1973 primul loc printre țările capitaliste în ceea ce privește deficitul în transferul de tehnologie, întrucît a achiziționat din străinătate licențe în valoare de 3 030 mil. franci și a exportat licențe în valoare de numai 378 mil. franci, deficitul rezultat fiind de 2 652 mil. franci.

Din studiul menționat rezultă că în Republica Federală Germania toate întreprinderile cu capitaluri proprii au balanțe pozitive în ceea ce privește transferul de tehnologie, în timp ce 50% din întreprinderile înființate cu capital străin au o balanță deficitară în ceea ce privește transferul de tehnologie.

În Franța pe baza unui studiu privind dezvoltarea industriei chimice a rezultat că această ramură industrială are un deficit anual în domeniul transferului de tehnologie de 250–300 mil. franci începînd din anul 1970.

Tendințe privind dezvoltarea producției de acid fosforic pe plan mondial

Cu toate că, pe plan mondial, capacitățile de producție existente pentru îngrășăminte nu sînt utilizate complet, în ultimii ani se manifestă tendința de creștere a acestora prin realizarea unor noi investiții.

Conform unor estimări recente, evoluția capacităților mondiale de producție, exprimată în milioane tone elemente nutritive, a cunoscut următoarea dinamică:

	1975/1976	1976/1977	1977/1978
Amoniac (N)	70,7	75,4	84,1
Acid fosforic (P_2O_5)	21,5	23,7	25,6
Potasiu (K_2O)	26,5	27,2	28,5

Din examinarea acestor cifre rezultă, evident, că cea mai mare dinamică de creștere a capacităților de producție instalate a cunoscut-o industria azotului, unde în numai doi ani capacitatea mondială de producție a crescut cu 20%. Locul doi îl ocupă acidul fosforic, iar al treilea, sărurile de potasiu. În ceea ce privește producția mondială de acid fosforic, aceasta a crescut de la 21,5 mil. t în anul 1975/1976 la 23,7 mil. t P_2O_5 în anul 1976/1977, creșterea producției mondiale de acid fosforic în cinci ani, respectiv între anii 1970/1971 și 1975/1976, fiind de 8 mil. t/an P_2O_5. Această creștere a fost diferențiată pe regiuni geografice, după cum urmează:

– America de Nord	2,7 mil.t/an P_2O_5
– Țările socialiste din Europa	2,1 mil.t/an P_2O_5
– Țările capitaliste din Europa	1,8 mil.t/an P_2O_5
– Alte regiuni	1,4 mil.t/an P_2O_5

Gradul de utilizare a capacității de producție a acidului fosforic a fost de 80% la începutul acestui deceniu, de 74% în anul 1974 și de 63% în 1975, ca urmare a punerii în funcțiune a unor noi capacități.

Conform unor estimări recente, în perioada 1975–1980 se apreciază că pe plan mondial se vor construi noi capacități de producție de acid fosforic, care vor însuma 10 mil. t/an P_2O_5. Din acest spor de capacitate, 3,2 mil. t/an revin țărilor capitaliste din Europa, 1,9 mil. t/an țărilor din Asia, 1,7 mil. t/an Africii, 1,6 mil. t/an Americii de Nord și 0,7 mil. t/an Americii de Sud.

Sporul de capacitate prevăzut în țările socialiste din Europa reflectă atenția ce se acordă în aceste țări dezvoltării unei agriculturi moderne. În Uniunea Sovietică, de exemplu, numai în primul semestru al anului 1977 s-au contractat din țările vest-europene cinci instalații de acid fosforic, a căror capacitate totală de producție reprezintă 1,5 mil. t/an P_2O_5.

Dezvoltări importante de capacități se realizează în actualul plan cincinal și în celelalte țări socialiste.

În Asia, noi instalații de acid fosforic se prevăd a se realiza în India, Pakistan, Iran, Republica Irak, Republica Arabă Siriană și Iordania. Dezvoltări similare de capacități se prevăd a fi realizate și în Africa, în țările mediteraneene, care dețin zăcăminte fosfatice, precum și în sudul Africii. În America de Sud, dezvoltările cele mai importante se prevăd a se realiza în Brazilia, iar dintre țările capitaliste din Europa, în Turcia.

Trebuie menționat faptul că o parte din capacitățile de producție de acid fosforic care se construiesc în această perioadă și, în special, cele din nordul Africii și din Orientul Mijlociu sînt destinate exportului fie sub formă de acid fosforic, fie sub formă de îngrășăminte solide. În această situație, o serie de producători de îngrășăminte fosfatice sau complexe vor achiziționa, în locul rocilor fosfatice, acid fosforic, pe care îl vor prelucra în îngrășăminte complexe prin dezvoltarea capacităților existente.

Tendințe privind dezvoltarea industriei de biosinteză

În ultimii ani, industria de biosinteză și-a extins sensibil gama de produse. Astfel, în Japonia, care este considerată că ocupă primul loc printre țările capitaliste în ceea ce privește volumul producției de biosinteză, două mari categorii de produse fabricate anterior prin sinteză sînt obținute, în prezent, prin biosinteză. Este vorba de acizii carboxilici și de aminoacizi. În afară de acidul citric, care este fabricat prin biosinteză din deșeuri de amidon și orez, în Japonia se fabrică acid gluconic la un nivel de 9 500 t/an prin fermentația continuă a glucozei, precum și glucono-delta-lactonă, folosită la coagularea proteinelor de soia, la un nivel de

producție de 30 000 t/an. Din această grupă face parte și acidul ceto-2-gluconic, fabricat la un nivel de 1 800 t/an, folosit la prepararea acidului D-arabino-ascorbic, utilizat ca antioxidant alimentar. Prin fermentația melasei se obțin cîteva sute de tone de acid itaconic pe an.

În ceea ce privește aminoacizii produși prin biosinteză, volumul producției depășește 300 mil. dolari/an, ei fiind folosiți în alimentația umană, la furajarea animalelor și în industria farmaceutică.

Principalele producții de aminoacizi sînt următoarele:

— glutamat de sodiu	100 000 t/an
— L-lisină	15 000 t/an
— acid L-aspartic	1 000 t/an (prin sinteză enzimatică)
— L-arginină	300 t/an
— L-DOPA	200 t/an (prin sinteză și fermentație)
— L-glutamină	300 t/an
— L-histidină	200 t/an

La acestea se adaugă un mare număr de produse de mic tonaj destinate industriei de medicamente, antibiotice, anumite vitamine, precum și o largă gamă de enzime.

tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru obținerea de proteine folosind metanolul ca sursă de carbon și energie

În cadrul Institutului de tehnologie a fermentației și de microbiologie de pe lîngă Școala politehnică din Lodz (R. P. Polonă), de mai mulți ani se studiază punerea la punct a unui nou procedeu pentru obținerea de drojdii furajere folosind ca mediu de cultură metanolul.

Pornind de la faptul că obținerea de proteine din materii prime vegetale sau din produse petroliere este pe cale de a deveni necompetitivă, datorită faptului că în ultimii ani prețurile acestora au crescut pe plan mondial în mod spectaculos, cercetătorii polonezi au considerat oportun să se preocupe de obținerea de proteine ieftine din metan, prin trecerea acestuia în metanol și folosirea metanolului ca element nutritiv pentru microorganisme.

Majoritatea procedeelor existente folosesc, pornind de la metanol, bacteriile pentru obținerea biomasei. Cercetătorii polonezi apreciază însă că biomasa obținută din drojdii este mai bună decît cea obținută din bacterii, ținînd seamă de obiecțiile pe care le ridică specialiștii cu privire la calitatea biomasei de origine bacteriană.

Noul procedeu polonez nu se deosebește, în principiu, de procedeele convenționale pentru obținerea drojdiilor. Originalitatea acestuia constă în folosirea unei tulpini proprii de drojdie, denumită *Candida intermedia* M.1, obținută în urma unor cercetări îndelungate pe baza unor tehnici proprii de izolare și selecție.

Optimizînd mediul de culturi, într-o instalație semi-industrială s-au obținut 15 g biomasă uscată/l mediu de cultură. Ca mediu de cultură, în afara metanolului, se folosesc sulfatul de amoniu, fosfatul de amoniu, clorura de sodiu, fosfatul de potasiu, clorura de calciu, sulfatul de magneziu, mici cantități de uree, precum și un extract de drojdie. Reglarea *p*H-ului se realizează, după caz, cu acid fosforic tehnic sau cu o soluție de amoniac. Cultura microorganismului se realizează în cuve de fermentație cu o capacitate de 7 m^3, un utilaj de fabricație curentă a întreprinderii Chemap, la o temperatură de 28°C. Metanolul este introdus în mediul de cultură în mod continuu, concentrația acestuia menținîndu-se constant la un nivel de 1% vol. *p*H-ul soluției se menține între 3,5 și 5,0, iar durata fermentației este de 48 ore.

Randamentul în biomasă uscată raportată la cantitatea de metanol consumată este de 50%. Cantitatea de aer folosită pentru oxigenarea mediului de cultură este considerabil mai mică decît în cazul folosirii hidrocarburilor ca sursă de carbon și de energie.

După terminarea fermentației, drojdia reprezentînd 15 g substanță uscată pe litru soluție este separată prin centrifugare. Soluțiile reziduale trebuie epurate biologic; ele necesită un consum de oxigen mult mai mic decît soluțiile rezultate după separarea drojdiei de bere sau din alte procese de fermentație din industria alimentară.

Procedeul descris devine foarte avantajos în țările care dispun de metanol ieftin pe bază de gaz metan.

Din punct de vedere tehnologic, folosirea metanolului asigură mediului de cultură condiții de sterilitate optimă. Prețul biomasei fiind determinat direct de cel al metanolului, în condițiile obținerii acestuia din urmă prin procedee avantajoase, proteinele obținute pe această cale sînt mai ieftine decît cele rezultate prin fermentația melasei.

În prezent, cercetările sînt axate pe punerea la punct a unui procedeu continuu de obținere a biomasei cu ajutorul metanolului, întrucît un astfel de procedeu ar fi și mai avantajos din punct de vedere economic.

Produsul separat prin centrifugare este uscat într-un uscător cu pulverizare, de unde rezultă sub forma unei pulberi fine cu gust de drojdie, al cărui conținut în proteine variază între 48 și 50%. Din punctul de vedere al compoziției chimice drojdia obținută cu ajutorul metanolului nu se deosebește cu nimic de drojdiile obținute prin procedeele convenționale și poate fi folosită ca adaos la concentrate sau la alte produse alimentare.

Folosirea fosfogipsului ca materie primă în fabricarea acidului sulfuric și a cimentului

Lipsa de desfacere a sulfatului de calciu ce rezultă din fabricația acidului fosforic prin atacul fosfaților cu acid sulfuric, precum și dificultățile întîmpinate la depozitarea în halde a fosfogipsului rezultat în cantități tot mai mari au generat în ultimii ani pe plan mondial numeroase cercetări pentru găsirea unui nou debușeu. În acest sens o serie de cercetători și-au orientat eforturile spre folosirea fosfogipsului ca materie primă în fabricarea acidului sulfuric și a cimentului.

Folosirea anhidridei la fabricarea acidului sulfuric și a cimentului este cunoscută din anul 1931 și constă din amestecarea acesteia cu cocs și argilă deshidratată într-un cuptor rotativ încălzit în contracurent cu gaze calde, cu formarea, în principal, în prima zonă de reacție, de sulfură de calciu și bioxid de carbon ca urmare a reducerii sulfatului de calciu cu cărbune. Pe măsură ce masa de reacție pătrunde în zona mai fierbinte a cuptorului rotativ sulfura de calciu reacționează cu sulfatul de calciu rămas neredus în prima zonă cu formare de oxid de calciu și bioxid de sulf. În paralel, sulfatul de calciu este redus cu ajutorul cocsului la oxid de calciu, bioxid de sulf și bioxid de carbon. Din punct de vedere stoichiometric rezultă că pentru realizarea acestor reacții, pentru descompunerea a doi moli de sulfat de calciu, este necesar un singur mol de carbon, dar practic se folosește un ușor exces pentru evitarea formării sulfului elementar prin reacția dintre sulfura și sulfatul de calciu, precum și prin cea de reducere a bioxidului de sulf cu ajutorul sulfurii de calciu. Materialul sinterizat este răcit și măcinat și apoi i se adaugă cantitatea de gips necesară pentru aducerea lui la compoziția cimentului.

Gazele fierbinți ce părăsesc cuptorul sînt trecute prin separatoare de pulberi și apoi sînt introduse în instalația de acid sulfuric.

Prin reglarea corectă a volumului de aer introdus în cuptor, pentru a se

menține o atmosferă ușor oxidantă, gazele părăsesc cuptorul rotativ cu un conținut de 8—10% bioxid de sulf. Pentru asigurarea conversiei bioxidului de sulf în trioxid de sulf, oxigenul existent în aceste gaze fiind insuficient, este necesară diluarea lor cu aer pînă la o concentrație de 5—6% bioxid de sulf, așa încît instalațiile de acid sulfuric ce folosesc astfel de gaze au utilajele de dimensiuni mai mari pentru o aceeași capacitate de producție, în comparație cu cele ce folosesc ca materie primă pirita sau sulful elementar.

Factorul principal care a stimulat folosirea fosfogipsului în fabricația acidului sulfuric și a cimentului a fost creșterea rapidă a prețului sulfului pe plan mondial între anii 1967 și 1969. În această perioadă s-au desfășurat cercetări extinse în Anglia, în R. D. Germană și Austria, respectiv în țările care dețin instalații de folosire a gipsului și de fabricare a acidului sulfuric.

Fosfogipsul prezintă o serie de impurități în comparație cu sulfatul de calciu natural, din care cele care ridică probleme în utilizarea lui la fabricarea cimentului sînt apa, conținutul în fosfați reziduali și fluorul.

Fosfogipsul rezultat din fabricația acidului fosforic trebuie uscat și calcinat înainte de a fi utilizat în fabricarea cimentului, situație în care consumul de combustibil crește sensibil. De aceea, procedeele din care sulfatul de calciu rezultă sub formă de hemihidrat, ca, de exemplu, Fisons sau Prayon, au șanse mai mari de valorificare a acestuia, decît cele din care sulfatul de calciu rezultă ca dihidrat, ca urmare a economiei de combustibil pentru uscare și calcinare.

Fosfații provin în fosfogips pe trei căi, și anume:

— particule din roca fosfatică nereacționată;

— acid fosforic sau fosfați solubili;

— fosfați cocristalizați cu sulfatul de calciu.

Dintre procedeele hemihidrat sau mixte, fosfogipsul rezultat conține cantități mai mici de fosfați decît cel rezultat din procedeele convenționale dihidrat.

Prezența fosfaților în fosfogips împiedică formarea silicatului tricalcic în ciment, datorită formării unei soluții solide silicat dicalcic — fosfat tricalcic, care tinde să stabilizeze silicatul dicalcic. Din cercetările efectuate rezultă că pentru fiecare procent de P_2O_5 existent în fosfogips conținutul de silicat tricalcic din ciment scade cu 10%. Unii cercetători au constatat, însă, că prin adaosul de fosfogips astfel încît conținutul în P_2O_5 să nu depășească 1% din clincher, iar cel de fluor 0,10—0,15%, rezistența la compresiune după 28 de zile crește de la 400 la 450 kg/cm², dar scade de la 120 la 100 kg/cm² în prima zi și de la 220 la 200 km/cm² după trei zile. Fluorul existent în fosfogips se degajă în timpul fabricării cimentului în proporție de 40% din cel existent inițial în gazele cu bioxid de sulf. Întrucît fluorul introdus în gaze atacă atît catalizatorul de vanadiu, cît și suportul de silice, el trebuie eliminat complet prin spălarea gazelor înainte de introducerea acestora în instalația de acid sulfuric. În ceea ce privește influența fluorului asupra calității cimentului, acesta poate fi admis în proporție de maximum 0,15% în fosfogips, și întrucît fosfogipsul conține uzual între 1 și 2% fluor, el este supus unei prelucrări inițiale. În acest sens, calcinarea fosfogipsului, care trebuie făcută oricum pentru deshidratarea lui, constituie, în același timp, și o metodă de eliminare a fluorului. Deși prețul sulfului s-a menținut stabil în ultimii opt ani, situație ce nu a mai stimulat folosirea fosfogipsului în instalațiile de acid sulfuric, creșterea continuă a prețului combustibililor, care duce la creșterea prețului acidului sulfuric din sulf, reactualizează utilizarea fosfogipsului.

Compania austriacă Chemie Linz, fostă OSW, a început din anul 1969 utilizarea pe scară industrială a fosfogipsului. Pentru îmbunătățirea eficienței energetice a instalației, aceasta a fost echipată în anul 1972 cu un schimbător de căldură în contracurent, tip Krupp, montat înaintea intrării materiilor prime în cuptorul rotativ, cu ajutorul căruia căldura din gazele reziduale fierbinți este valorificată, economia de combustibil a întregii instalații fiind de 15—20%.

Pe baza acestui procedeu, pentru care există în Austria două instalații, în Africa de Sud s-a pus în funcțiune în anul 1972 o instalație cu o capacitate de producție de 350 t/zi acid sulfuric și 350 t/zi clincher pentru ciment. În ceea ce privește fabricația acidului sulfuric, se recomandă folosirea unui procedeu de dublă absorbție, în aceste condiții garantîndu-se un randament de conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf de minimum 99,5% și o emisiune maximă în gazele reziduale de 50 p.p.m. Acidul sulfuric rezultat are 91—98% concentrație și conține maximum 0,01% bioxid de sulf și maximum 0,0035% fier. Cimentul Portland rezultat corespunde DIN 1164 și standardului austriac B.3310.

Capacitatea de producție minim economică a procedeului Chemie Linz este de 500 t/zi acid sulfuric și, respectiv, ciment. Costul unei instalații de 1 000 t/zi acid sulfuric și, respectiv, de ciment în R.F.G., la nivelul anului 1976, a fost estimat la 50 mil. dolari, din care utilajul, engineeringul și licența reprezintă 70,5%, clădiri și fundații 15%, montajul 13% și probele tehnologice 1,5%. Necesarul de lucrători este de 57, în cazul unei instalații de 500 t/zi, 68, în cazul unei instalații de 1000 t/zi, și 79, în cazul unei instalații de 1 500 t/zi.

Compoziția amestecului de materii prime și a clincherului rezultat este următoarea:

	Materii prime	Clincher
SiO_2	9,33	19,35
Al_2O_3	2,8	5,81
Fe_2O_3	0,93	1,94
CaO	30,45	63,19
MgO	0,32	0,66
SO_3	42,86	2,00
F	0,15	0,30
P_2O_5	4,50	0
H_2O	5,26	0

Consumurile specifice de materii prime și de utilități pentru o tonă de acid sulfuric și o tonă de ciment în cazul procedeului OSW, sînt următoarele:

Gips (ca anhidrit uscat)	1,64 t
Argilă	0,07 t
Nisip	0,07 t
Cocs	0,10 t
Gips (cu adaos pentru clincher)	0,04 t
Apă de răcire	80 m³
Energie electrică	230 kWh
Combustibil	$2{,}8 \times 10^6$ kcal

Dacă fosfogipsul rezultă din instalația de fabricare a acidului fosforic sub formă de hemihidrat, ca, de exemplu, în cazul procedeului Prayon, consumul de energie se reduce substanțial, ca urmare a reducerii umidității fosfogipsului rezultat de la filtrare de la 30—40 la 20—25%.

Pentru menținerea conținutului total de P_2O_5 în fosfogips sub 0,5% și a fluorului sub 0,15%, Chemie Linz a pus la punct două procedee, și anume: primul constă din amestecarea fosfogipsului umed, înainte de calcinare, cu acid sulfuric și bioxid de siliciu hidratat, pentru eliminarea fluorului și solubilizarea fosfaților insolubili, astfel încît la spălarea cu apă a fosfogipsului aceștia să se separe de sulfatul de calciu. Cel de-al doilea, privește numai reducerea conținutului în fluor al fosfogipsului și constă din introducerea în instalațiile de fabricare a acidului fosforic de silice, pentru a extrage fluorul încă din această etapă. În R. D. Germană, instalația de acid sulfuric și ciment de la Coswig a trecut de la folosirea sulfatului de calciu natural la fosfogips, consumurile specifice și performanțele realizate, comparativ cu folosirea de anhidrită naturală sau gips natural, fiind următoarele,

exprimate pe tonă de acid sulfuric monohidrat:

	Fosfogips	Anhidrită naturală	Gips natural
Fosfogips calcinat, t	1,71	—	—
Anhidrită, t	—	1,63	—
Gips natural, t	—	—	2,18
Argilă, t	0,20	0,27	0,27
Nisip, t	0,07	0,08	0,08
Cocs, t	0,13	0,13	0,13
Cenușă de pirită (oxizi de fier), t	0,02	0,01	0,01
Gips natural (regulator), t	0,03	0,03	0,03
Combustibil lichid ($1 \cdot 10^6$ kcal/t), t	0,33	0,23	0,28
Apă de răcire (15%), m^3	50	50	55
Randamentul global al sulfului, %	85	90	90
Eficiența de absorbție, %	99,95	99,95	99,95
Cantitatea de ciment (pe tonă de monohidrant), t	0,95	0,95	0,95
Concentrația acidului sulfuric, %	94—98,4	94—98,4	94—98,4
Rezistența la compresiune a cimentului, kg/cm^2			
la 3 zile	100	200	200
la 7 zile	200	300	300
la 28 zile	375	425	425

În R. P. Polonă, care este o mare producătoare de sulf elementar, fosfogipsul se utilizează la fabricarea acidului sulfuric, în principal, datorită problemelor de poluare pe care le ridică depozitarea acestuia. În acest sens, fosfogipsul este utilizat la uzina de la Wizon și se construiesc două noi instalații pentru valorificarea lui la Gdansk și la Police.

Deși valorificarea fosfogipsului reclamă o investiție de circa 5 ori mai mare decît cea necesară obținerii acidului sulfuric prin oxidarea sulfului elementar, la capacități egale și la un necesar de energie dublu, în decizia de alegere a procedeului de fabricare a acidului sulfuric din fosfogips un element important îl constituie problemele de poluarea mediului înconjurător.

Un nou tip de reactor pentru conversia bioxidului de sulf în industria acidului sulfuric

În reacția exotermă de obținere a trioxidului de sulf prin oxidarea bioxidului de sulf, conversia este cu atît mai bună cu cît temperatura este mai redusă, dar în aceste condiții viteza de reacție scade. De aceea, în practică se folosește acea temperatură la care catalizatorul utilizat asigură un randament optim.

Întrucît procesul este exotermic, este necesar să se elimine căldura de reacție formată, întrucît, în caz contrar, temperatura crescînd, scade gradul de conversie. În condiții ideale, temperatura gazelor care părăsesc reactorul trebuie menținută cît mai jos posibil, rolul catalizatorului fiind acela de a obține un randament maxim în aceste condiții. Soluția practică folosită pentru realizarea acestui deziderat este următoare: se împarte masa de catalizator în 4—5 straturi separate, între care gazele să poată fi răcite cu ajutorul unor gaze reci în schimbătoare de căldură.

Actualele tipuri de reactoare pentru conversia acidului sulfuric sînt foarte puțin modificate față de cele folosite cu ani în urmă; majoritatea au forma unor coloane cilindrice verticale, conținînd un număr corespunzător de straturi de catalizator prin care gazele trec pe verticală, între straturile de catalizator fiind intercalate schimbătoare de căldură.

Aceste reactoare au capacități de producție limitate, ca urmare a faptului că o creștere a debitului de gaze ar impune creșterea diametrului talerelor cu catalizatori în așa măsură încît suporții de sprijin ai talerelor ar crea piedici la trecerea gazelor, mărind în mod inerent pierderile de presiune. De asemenea, cu cît diametrul talerelor este mai mare, cu atît este mai dificilă o distribuție uniformă a gazelor peste stratul de catalizator. Din aceste motive, fabricarea unor reactoare de capacități foarte mari nu este economică.

O soluție posibilă pentru realizarea unor capacități de producție foarte mari o constituie folosirea a cîte unui reactor pentru fiecare strat de catalizator în parte, dar în afara faptului că o astfel de soluție este mai costisitoare din punctul de vedere al investiției, pierderile de căldură sînt foarte mari.

O soluție intermediară care permite prelucrarea a pînă la 500 000 Nm^3 gaze/h pe reactor, cantitate ce corespunde la un debit de peste 5 000 t acid sulfuric / zi, a fost realizată de grupul Lurgi — R.F.G. Noul reactor, cilindric, vertical este împărțit în două camere de cataliză, corespunzînd celor două trepte de cataliză. Reactorul este construit în două variante, cu schimbătoare de căldură exterioare și cu schimbătoare de căldură interioare.

În varianta cu schimbătoare de căldură exterioare cele două camere de reacție sînt suprapuse în aceeași coloană, fiecare cameră avînd patru straturi de catalizatori.

În prima cameră, corespunzătoare primei trepte de cataliză, sînt introduse deasupra primului taler 25% din volumul total al gazelor, dedesubtul ultimului taler 25% și între talerul 2 și 3 50%, astfel ca fiecărui taler să-i revină aproximativ 25%. Datorită faptului că gazele rezultă foarte fierbinți din prima treaptă de cataliză (aproximativ 600°C), ele sînt răcite la 130—580°C prin introducerea unor gaze reci prin centrul capacului reactorului, mărind astfel suprafața schimbătoarelor de căldură prin care trebuie răcite gazele înainte de a fi introduse în cea de-a doua cameră de reacție, similară cu prima și montată în aceeași coloană, dedesubtul primei camere. Cea de-a doua cameră de reacție este echipată cu același număr de straturi de catalizatori, distribuția gazelor făcîndu-se printre straturi în același mod ca și în prima cameră de reacție.

Numărul camerelor de reacție este determinat de numărul de trepte de conversie impus instalației.

În cazul variantei constructive cu schimbător de căldură în interiorul reactorului, acesta are o dublă manta care servește ca schimbător de căldură. În această variantă, gazele intră în prima cameră de reacție după ce se preîncălzesc în spațiul creat între mantaua exterioară a reactorului și camera de reacție propriu-zisă, preluînd astfel o parte din căldura de reacție degajată în camera de reacție. Camera de reacție este similară cu cea din reactoarele cu schimbătoare de căldură exterioare, numai că între prima și a doua cameră de reacție se află intercalat un schimbător de căldură prin care gazele care ies din prima cameră de reacție sînt răcite cu ajutorul gazelor proaspete, reci, care după ce se preîncălzesc sînt introduse în mantaua exterioară a primei camere și apoi în aceasta.

Gazele rezultate din prima cameră de reacție, corespunzătoare primei trepte de cataliză, după ce sînt răcite prin schimbătorul de căldură montat sub aceasta sînt introduse prin mantaua exterioară a celei de-a doua camere, corespunzătoare celei de-a doua trepte de conversie.

Reactorul descris, cu manta dublă, prezintă o serie de avantaje în comparație cu cel echipat cu schimbătoare de căldură exterioare. Unul dintre acestea constă din faptul că mantaua exterioară nu este expusă unor temperaturi ridicate, iar altul, din faptul că prezintă un număr mult mai restrîns de racorduri, practic două, unul pentru intrarea gazelor proaspete și al doilea pentru ieșirea gazelor, față de cîte patru racorduri pentru fiecare cameră de reacție în cazul reactoarelor cu schimbătoare de căldură exterioare.

Reactoarele descrise pot fi construite în diferite variante, în funcție de necesități. Astfel, gazele calde pot fi răcite

fie cu gaze reci, fie cu ajutorul apei, pentru obținerea aburului supraîncălzit. De asemenea, dacă condițiile locale impun un montaj diferit, cele două camere de reacție nu trebuie montate suprapuse, ci alături. (Noul tip de reactoare descrise constituie obiectul brevetului englez nr. 1472920).

Un nou procedeu îmbunătățit pentru fabricarea stirenului

Toate procedeele industriale pentru fabricarea stirenului constau din alchilarea benzenului cu etilena cu formare de etilbenzen, care după purificare este dehidrogenat la stiren.
În ultimii ani, ca urmare a cercetărilor efectuate la nivel de instalații-pilot, companiile Monsanto și Lummus au adus, o serie de îmbunătățiri atît în ceea ce privește consumul de energie, cît și consumurile specifice, la faza de alchilare a benzenului, cît și la faza de dehidrogenare a etilbenzenului. Ca urmare a acestor îmbunătățiri este posibilă realizarea unei instalații de etilbenzen de 800 000 t/an, care în continuare este transformat în stiren în două linii paralele. O astfel de instalație funcționează în orașul Texas.
În procedeul Monsanto-Lummus etilbenzenul se obține printr-o reacție catalitică în fază omogenă, respectiv prin acțiunea etilenei asupra benzenului în fază lichidă. Pentru a se reduce la minimum reacțiile secundare, respectiv formarea de polietilbenzen, precum și reacțiile de transalchilare, se lucrează cu un exces de benzen. Drept catalizator se folosește clorura de aluminiu, iar ca inițiator, acidul clorhidric. Întrucît în mediul de reacție nu există decît o singură fază omogenă lichidă, în care catalizatorul, introdus în cantități foarte mici, este complet dizolvat în masa de reacție, acesta nu se folosește decît o singură dată. Această metodă, în care catalizatorul nu constituie o fază distinctă, permite ca reacția de alchilare să se desfășoare la temperaturi mai ridicate, cu valorificarea căldurii de reacție sub formă de abur de joasă presiune. În acest mod, în comparație cu procedeele convenționale, pierderile de hidrocarburi au fost reduse la sub jumătate, iar consumul de catalizator la sub o treime, obținîndu-se un etilbenzen de înaltă puritate (brevet S.U.A. 3848012).
În ceea ce privește dehidrogenarea etilbenzenului la stiren, aceasta are loc în prezența unui catalizator pe bază de oxid de fier. Reacția fiind endotermă, căldura necesară este adusă cu ajutorul aburului supraîncălzit, care împiedică și formarea de carbon pe catalizator. Potasiul conținut în oxidul de fier joacă rolul de inițiator.
Procesul de dehidrogenare are loc în procedeul Monsanto-Lummus într-un reactor adiabatic cu mai multe trepte, care funcționează în condiții optimizate. Fracționarea masei de reacție are loc sub vid pentru a coborî temperatura de separare, evitîndu-se astfel tendința de polimerizare a stirenului. În procesul de separare se folosește și un inhibitor de polimerizare lipsit de sulf, care permite reducerea pierderilor de stiren prin polimerizare la sub 0,5%.
Consumurile specifice pe tona de stiren monomer sînt următoarele:

— etilenă	0,307 t
— benzen	0,820 t
— catalizatori	45 $/t
— abur	1,7 t
— combustibil	1514 kcal
— apă de răcire	65 m³
— energie electrică	65 kWh

Ca subproduse din proces rezultă toluen (97%) 52 kg/t și soluție apoasă de clorură de aluminiu (25% $AlCl_3$) 9 kg. Cea mai mare parte a utilajelor necesare acestei instalații sînt confecționate din oțel carbon. Aliaje rezistente la coroziune se folosesc numai în cazurile în care utilajele se găsesc în contact cu clorura de aluminiu și cu acidul clorhidric. În secția de dehidrogenare se folosesc aliaje rezistente la temperaturi ridicate. Autorii procedeului afirmă că alchilarea într-o singură fază, omogenă, este mai puțin corosivă decît vechile procedee, în care existau două faze lichide.
În ceea ce privește deșeurile, singurul afluent lichid este o mică cantitate de soluție apoasă alcalină conținînd 3% clorură de sodiu și 0,1% substanțe aromatice.
În proces se folosește o etilenă cu o puritate de 99%. Cercetări mai recente au permis punerea la punct în fază-pilot a unui proces în care etilena folosită poate avea o concentrație de numai 15%. Pe scară industrială se construiește în prezent o instalație ce va folosi la alchilare o etilenă de 50%.

Un nou medicament pentru reducerea hipertensiunii

Cercetătorii de la Institutul Squibb au fabricat un compus antihipertensiv SQ 14225, ceace constituie o noutate medicală întrucît medicamentul atacă direct cauza presupusă a hipertensiunii arteriale, spre deosebire de alte produse similare. Din punct de vedere chimic, acesta a fost fabricat „dirijat" cu structură precisă, necesară acțiunii dorite, avînd activitate prin administrare orală. Se apreciază că noul medicament va fi dat pe piață peste 3 ani.
Încercările chimice preliminare au fost efectuate în Elveția. În prezent se fac teste de omologare în S.U.A.
Presiunea arterială este reglată în mod normal de sistemul renin-angiotensină. Tripvina și renina fixează angiotensinogenul, o proteină a plasmei, pentru a forma angiotensina I, o peptidă inertă biologic. Enzimele ce duc la transformarea angiotensinei se unesc cu angiotensina I, pentru a forma angiotensina II, aceasta fiind cel mai puternic vasoconstrictor cunoscut.
Cu toate că nu se cunosc precis cauzele hipertensiunii arteriale, cercetătorii de la Squibb afirmă că excesul de angiotensină II constituie cauza majorității cazurilor de hipertensiune.
Institutul Squibb a început aceste cercetări cu 10 ani în urmă. Un prim rezultat l-a reprezentat descoperirea în 1970 a nonapeptidei SQ 20.881, un inhibitor puternic și specific al enzimei, ce transformă angiotensina. Acesta prezenta un mare dezavantaj, și anume putea fi folosit numai sub formă injectabilă. De aceea, era necesar un produs ce putea fi utilizat pe cale orală. Cercetările întreprinse în continuare, au arătat, cu toate că detaliile structurii enzimei ce transformă angiotensina nu erau bine cunoscute, că structura activă a acesteia ar semăna cu cea a enzimei digestive carboxipeptidiaza A, fapt confirmat de studiile efectuate cu raze X.
Ideea a fost de a prepara o serie de compuși care să reacționeze preferențial cu angiotensina I, blocînd astfel enzima și prevenind formarea angiotensinei II. Unul dintre aceștia noi inhibitori este extrem de puternic și în plus activ este SQ 14225 (2-D-metil-3-mercaptopropanoil-L-prolina).
Testele pe animale au arătat că doze de 1000 de ori mai mari decît cele necesare clinic nu duc la toxicitate sau efecte secundare nedorite.

Polinitruri de sulf bromurate

Se pare că polinitrura de sulf $(SN)_x$ nu este singurul polimer metalic care nu conține atomi metalici. Cercetătorii de la Universitatea din Pennsylvania și de la I.B.M. din San Jose-California au anunțat separat că au sintetizat derivați ai polinitrurii de sulf $(SN)_x$ ce conțin și brom. În plus, grupul de la I.B.M. a obținut polimeri care au în componența lor și alți hologeni, ca, de exemplu, ICl, IB sau I_2. Studiul intens al cristalelor de polinitrură de sulf care au proprietăți optice și electrice ca ale metalelor a început încă din 1973. Majoritatea încercărilor de a obține polimeri cu proprietăți metalice, în vederea înlocuirii unui element cu altul, de exemplu seleniu pentru sulf, s-au soldat cu eșec. Se pare că produsul $(SN)_x$ ar fi unicul ce posedă asemenea proprietăți. Derivații halogenați nu sînt importanți prin ei înșiși, dar ar putea servi ca precursori pentru alte substituții chimice în $(SN)_x$.
Ambele colective obțin noul produs prin reacția $(SN)_x$ cu vapori de brom, la temperatura camerei. Materialul rezultat este de culoare negru-albastru, lucios și are o compoziție chimică cuprinsă între $(SN\ Br.0{,}05)_x$ și $(SNBr.\ 0{,}5)_x$. Cercetătorii de la Universitatea Pennsylvania au obținut un polimer conductor electric de culoarea cuprului, cu compoziția $(SN\ Br.\ 0{,}05)_x$, prin încălzirea polimerilor bromurați mai tare.
Studii spectrografice privind rețeaua cristalină și de densitate arată că atomii de brom se găsesc mai degrabă între fibrele de $(SN)_x$, decît încorporate în acestea. Polimerii care conțin și brom

au o conductibilitate electrică mai mare de 10 ori decît a cristalelor pure de $(SN)_x$. Ca și $(SN)_x$, acestea devin supraconductoare la temperaturi foarte scăzute (0,31 K), temperatură ce nu pare a se modifica semnificativ, la introducerea hologenului.

Tratarea apelor acide de mină cu rocă fosfatică

Cercetătorii de la Wright State University-Ohio au pus la punct un procedeu nou pentru tratarea apelor curgătoare contaminate cu apele acide de la drenarea minelor. (Tratarea cu rocă fosfatică înaintea neutralizării cu var reduce sensibil problema transportului șlamurilor mîloase și este mult mai eficientă în ceea ce privește recuperarea fierului). Apele acide de drenaj apar atunci cînd mineralele de bisulfură de fier existente în multe zăcăminte de cărbune sînt expuse la aer și apă în timpul exploatării minei. Acestea se oxidează la acid sulfuric și sulfat feros, care se infiltrează în rîuri, ducînd la o poluare puternică a apei. Ceea ce este mai grav, este că poluarea poate continua ani de-a rîndul și după abandonarea minei.
Există un număr mare de tehnologii de tratare a acestor ape, dar în cele mai multe cazuri nu sînt suficient de eficiente. Metoda cea mai obișnuită constă în tratarea cu var sau cu piatră de var, metodă care ajută la neutralizarea acidității și la precipitarea fierului. Aceasta, însă, prezintă un dezavantaj major, și anume duce la formarea de suspensii coloidale care se depun greu.
Noul procedeu de tratare cu fosfat și var este net superior celor cunoscute, permițînd o recuperare a fierului bivalent de 99,9%, la un $pH = 6{,}0$. De asemenea, precipitatul format este dens, ușor floculat și se depune repede, îngroșatul rezultat avînd un conținut de solide mai mare decît în cazul materialelor coloidale.
Un alt avantaj îl constituie faptul că se reduce cantitatea de reactiv necesară pentru tratamentul eficace.
În procedeul convențional de neutralizare cu var, procesul are loc în două trepte, și anume, mai întîi Fe(II) este oxidat la Fe(III):

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \\ + 1/2H_2O$$

cînd pentru fiecare mol de fier oxidat se consumă un mol de H^+, apoi fierul trivalent este precipitat ca hidroxid:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\ H^+$$

cînd se formează trei moli H^+ pentru fiecare mol de Fe^{3+} precipitat. Astfel, varul neutralizează nu numai acidul inițial, ci și cel produs la oxidarea, hidroliza și precipitarea fierului.
În cazul noului procedeu reacția de oxidare decurge în același mod ca atunci cînd se folosește numai var, dar de data aceasta fierul este precipitat ca fosfat, și nu ca hidroxid:

$$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow Fe\ PO_4$$

În acest caz nu se mai generează H^+ în treapta de precipitare și, în consecință, consumul de var, necesar neutralizării după pretratarea cu fosfat, este mai mic cu 44%. Întrucît fosfatul de fier are un efect catolitic asupra oxidării fierului (II) în soluții aerate, timpul necesar acestei operații este mai mic. Primele aprecieri arată că pretratarea cu fosfat este avantajoasă atît tehnic, cît și economic.

Metodă de acoperire care reduce expunerea la plumb

Cercetătorii de la Organic Coatings and Plastics Division au pus la punct o clasă de agenți care formează cu plumbul din vopsele un precipitat insolubil. Aceștia sînt ditiocarbonați metalici, care precipită plumbul rapid și cantitativ și care sînt oxidați foarte încet în aer. Se afirmă că acești compuși pot fi introduși în vopselele care se aplică peste straturi mai vechi de vopsea ce conține plumb.
În încercările făcute pe șoareci, cărora le-au fost administrați compuși cu plumb solubili și ditiocarbonați metalici, s-a constatat că, în stomacul acestora, are loc un schimb între ionii metalici și plumb, cu formarea unor precipitate netoxice. În felul acesta, penetrația plumbului în sînge, oase și organe interne se reduce la jumătate.

Procedeu de recuperare a toluendiizocianatului

Societatea elvețiană H List afirmă că a pus la punct un procedeu simplu de recuperare a toluendiizociantului din reziduurile de la distilare. Acestea, cu un conținut ce variază între 30 și 60% TDI, sînt introduse într-un evaporator special, tip AP, la o temperatură de circa 150°C. Evaporarea are loc sub vid, temperatura ajungînd la 300°C. În acest mod, conținutul în toluendiizocianat scade la mai puțin de 5%. Vaporii de TDI trec printr-un separator și apoi sînt condensați.
O unitate-prototip ce lucrează în proces continuu recuperează 420 t TDI/lună, necesitînd un personal minim pentru supraveghere.

Proteine din lucernă

Societatea engleză Unitrition Internațional a dat în funcțiune, la Wormersley-Yorkshire, prima instalație pentru extragerea proteinei din lucernă. Produsul finit, utilizat ca aditiv în hrana animalelor, are un conținut de 55% proteină.
Unitatea-prototip a costat 1 mil. lire sterline și are o capacitate de producție de 470 t/an proteine și 5 000 t/an baloturi de lucernă, obținuți din 1 100 acri de lucernă.
Masa verde de lucernă este dozată în instalație cu ajutorul unei benzi dozatoare. Aceasta este interconectată cu un aparat cu raze infraroșii, pentru determinarea umidității, și introduce materia primă într-o presă tip Wecker, unde se extrage circa 55% din lichidul existent în lucernă. Lichidul conține proteine, precum și alți compuși, cum ar fi clorofila și xantofila. Materialul fibros reținut în presă se usucă. Lichidul astfel separat este trecut printr-o sită, pentru a se reține eventualul material fibros, și de aici într-un coagulator în formă de „U", unde se încălzește la circa 80°C. După coagulare, soluția merge într-un decantor și apoi la centrifugare. Proteinele umede se usucă și apoi se ambalează în saci.
Soluția separată este apoi dirijată spre un evaporator cu triplu efect, pentru a produce o melasă, care se adaugă la materialul fibros.

Rășină poliesterică

Societatea Ashland Chemical a anunțat că a descoperit o rășină poliesterică nesaturată care își păstrează proprietățile de izolator electric și la temperaturi ridicate, de pînă la 200°C. Denumită Aropol 7362, rășina se bazează pe acid izoftalic și glicol.

Reactiv pentru purificarea aerului

Matsushita Electric Industrial din Japonia a pus la punct fabricarea unui produs chimic care reține simultan oxizii de azot și bioxidul de sulf din aer. Acesta, denumit MacLean, se prezintă sub formă de pelete ce conțin un număr deosebit de mare de pori și se fabrică prin amestecarea clorurii de sodiu și a hidroxidului de calciu cu ciment.

* * *

• cooperare - dezvoltare

Divizia de agricultură a societății engleze ICI a dat în funcțiune, în anul 1977, la Billingham, o nouă fabrică de acid azotic, cu o capacitate anuală de 178 000 t. Investițiile s-au ridicat la 8 mil. lire și au durat doi ani. În felul acesta, capacitatea totală de producție a societății ICI a ajuns la 1 mil. t/an. Produsul finit se utilizează la fabricarea îngrășămintelor cu azot, consumul acestora crescînd, în anul 1976 cu 6%.

★

În Franța, la Lons, societatea Serdex a început construcția unei fabrici de produse de origină extractivă, utilizate în terapeutică și cosmetică.
Instalația, care costă circa 10 mil. franci, va lucra după procedeul Serdex. Proiectarea a fost asigurată de Technip.

★

Societatea BASF construiește în Brazilia, pe baza unui contract încheiat cu aceasta, o serie de instalații industriale, printre care o fabrică de coloranți cu o capacitate anuală de 1000 t, amplasată la Guaratingueta. Aceasta va intra în funcțiune în 1980 și va produce coloranții necesari industriei textile din țară. De asemenea, în cadrul complexului petrochimic de la Camacari se vor realiza, tot pînă în 1980, următoarele capacități; 10 000 t/an metilamină; 2 700 t/an trimetilamină hidroclorurată și 6 000 t/an dimetilformamidă.

★

Societatea Hoechst a planificat construcția, în cadrul complexului său de la Flushing — Olanda, a trei noi instalații care să producă clor, sodă caustică, clorură de vinil și policlorură de vinil. Acestea vor costa 400 mil. guldeni și vor avea următoarele capacități; 130 000 t/an clor; 165 000 t/an sodă caustică; 160 000 t/an clorură de vinil și 60 000 t/an policlorură de vinil. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1981.

★

Indian Dyestuffs Industries a anunțat că a obținut aprobarea să dezvolte producția de coloranți și intermediari de la Tarapur-Maharashtra. Astfel, instalația de coloranți reactivi existentă își va mări capacitatea de la 80 la 600 t/an. Tot aici, va fi amplasată și fabrica de policlorură de aluminiu, care va avea o capacitate anuală de 5 000 t. Produsul finit se va utiliza în exclusivitate pentru combaterea poluării apei.

★

În Republica Federală Germania, la Duisburg-Meiderich, societatea Bakelite Gessellschaft construiește o fabrică care va produce anual 50 000 t formaldehidă după procedeul suedez Formox.
Licența a fost cumpărată de la firma Perstop, căreia îi aparține procedeul.

★

Societățile Heurtey și UHDE construiesc cel de-al doilea complex de îngrășăminte de la Safi — Maroc, denumit Phosphore 2. În acest sens, a fost semnat cu L'Office Cherifien des Phosphates (OCP) un contract în valoare de 1,3 miliarde franci, care prevede realizarea de către Heurtey a trei instalații de acid sulfuric cu o capacitate zilnică de 1 700 t, inclusiv depozitele de acid, și a unei fabrici de acid fosforic de 500 t/zi. Aceasta din urmă va fi proiectată și construită de către UHDE și va lucra după procedeul Nissan.
Acidul fosforic rezultat ca produs finit va fi în întregime exportat. În acest fel, potențialul de export al Marocului va ajunge la un milion tone acid fosforic. Spre deosebire de acesta, complexul Phosphore 1 de la Safi are în componența sa trei fabrici de acid sulfuric de 1 500 t/zi, una de acid fosforic de 500 t/zi și două de fosfat monoamonical de 600 t/zi. El a intrat în funcțiune în 1976 și a fost construit de un consorțiu format din UHDE, Polimex și Siemens, cu tehnologie Nissan.

★

În Republica Populară Ungară, în acest an, va începe construirea unei fabrici de acid fosforic termic cu o capacitate anuală de 10 000 t. Aceasta va lucra după o tehnologie sovietică și va costa 250 mil. forinți, reprezentînd rezultatul colaborării a două societăți chimice ungare. Intrarea în funcțiune va avea loc în anul 1980.

★

Societatea de stat Turkish Petroleum a anunțat că a hotărît să construiască la Kirikkale — Anatolia Centrală, o rafinărie cu o capacitate anuală de 5 mil. t petrol.
Licența procesului va fi furnizată de L'Institut Français du Pétrole. Unitatea de reformare catalitică va avea o producție de 800 000 t/an gazolină și gaze petroliere lichide (LPG).

★

Societatea americană Borax Chemical va dezvolta, în cadrul complexului său de la Boron — California, producția de acid boric, prin realizarea unei noi instalații. Investițiile necesare se ridică la 50 mil. dolari și se vor realiza pînă la sfîrșitul anului 1980.

★

Mitsubishi Chemical a planificat realizarea pe platforma sa de la Kurosaki a unei fabrici pentru gazificarea reziduurilor petroliere. Aceasta va avea o capacitate de 40 000 — 50 000 m^3/h și va costa 10 miliarde yeni. Hidrogenul și monoxidul de carbon rezultat la gazificare se vor utiliza la fabricarea metanolului, care va fi apoi livrat societății afiliate Japan Syntetic Chemical, pentru producerea acidului acetic într-o instalație de 200 000 t/an. Se afirmă că în acest caz costul va fi cu 30% mai mic decît în cazul procedeelor convenționale care folosesc acetaldehida ca materie primă pentru fabricarea acidului acetic, întrucît acetaldehida se produce din etilenă, al cărei preț depinde de acela al produselor nafta, care, în ultimul timp, s-au scumpit mult.
Atît instalația de gazificare, cît și cea de acid acetic vor fi proiectate de Lurgi și vor începe să producă în anul 1980.

★

Societatea British Steel a semnat cu International Combustion un contract în valoare de 2,25 mil. lire, privind construirea la Weardale, Connty Durham, a unei instalații pentru fabricarea de cărămizi din fluorură de calciu. Instalația urmează să intre în funcțiune la jumătatea anului 1979, la o capacitate de 14 t/h cărămizi, fiecare avînd un conținut de minimum 90% fluorură de calciu.

★

La începutul anului 1977, în cadrul combinatului de la Aratu— Brazilia, societatea Dow Chemical a dat în funcțiune patru mari instalații chimice care produc anual: 90 000 t propilenoxid, 15 000 t propilenglicol, 138 000 t clor și 150 000 t sodă caustică. Tot aici urmează să se producă 70 000 t solvenți cloruraţi / an.
Instalația de electroliză este planificată să-și mărească capacitatea la 210 000 t și, respectiv, 235 000 t.
Aceeași societate elaborează un studiu de fezabilitate privind construirea pe platforma amintită a unei instalații de clorură de vinil monomer.

★

În Franța, la Saint Avoid, este în construcție o instalație de acid acrilic cu o capacitate anuală de 60 000 t, care va lucra după noul procedeu de oxidare a propilenei. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1979. Studiile de inginerie au fost efectuate de către Ugine Kuhlmann.
Produsul finit se va utiliza în majoritate la fabricarea unui număr variat de acrilați, ca, de exemplu: metil, etil, butil și etilhexilacrilați.

* * *

recenzie

MIHAIL FLORESCU: Tendințe în dezvoltarea industriei chimice

Ed. tehnică, București, 1977

Lucrarea «Tendințe în dezvoltarea industriei chimice», apărută recent în Editura tehnică, reprezintă un gir prin însăși semnătura autorului, tovarășul Mhail Florescu, membru corespondent al Academiei R.S.R., fiind apreciat în cercurile de specialiști în chimie ca un bun cunoscător al problemelor tehnice și economice ce confruntă în prezent industria chimică. Folosind un stil atrăgător și bazîndu-se pe analiza a numeroase date statistice sau studii de sinteză, autorul caută să pună pe cititor în centrul problemelor pe care le ridică în continuare dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice atît pe plan mondial, cît și național.

Citind această carte ești pătruns, în primul rînd, de marea responsabilitate care stă în fața industriei chimice, pornind de la problemele sporirii producției agricole — care niciodată în decursul istoriei nu au fost abordate atît de complex și pe un front atît de larg — și pînă la industria polimerilor, domeniu în care geniul uman dovedit atît de prolific va trebui să-și continue eforturile pentru obținerea unor materiale superioare celor naturale sau cu calități distincte. În acest context, autorul amintește de efortul deosebit făcut pentru modernizarea și intensificarea producției agricole și pentru dezvoltarea petrochimiei, pentru a căpăta în final satisfacția ce decurge din îndeplinirea previziunilor făcute, cuprinse de altfel în planul de dezvoltare a economiei naționale și a societății socialiste multilateral dezvoltate, stabilit de Congresul al XI-lea și Programul Partidului Comunist Român.

Scoțînd în relief perspectivele industriei chimice, ramură furnizoare de noi și valoroase produse utilizate în viața cotidiană socială și industrială, preocupările oamenilor de știință de pretutindeni de a studia cu prioritate mijloacele de a găsi soluții viabile pentru a face față problemelor fundamentale legate de gospodărirea rațională a resurselor naturale, autorul pune accent pe preocuparea existentă azi în țara noastră de dezvoltare și exploatare rațională a tuturor resurselor naturale necesare industriei chimice, începînd cu zăcămintele de hidrocarburi, țiței, gaz metan și continuînd cu minereurile, de la sare și pirite, pînă la dolomite și calcare, ceea ce va asigura menținerea ritmului de dezvoltare a acestei importante ramuri a industriei, conform prevederilor Programului Partidului Comunist Român elaborat de Congresul al XI-lea.

Analizînd pe larg rolul cercetării științifice și tehnologice în cadrul revoluției actuale în știință și tehnologie, autorul arată că mai mult decît în orice altă ramură industrială producția chimică reclamă intervenția gîndirii științifice creatoare în toate etapele desfășurării ei. Relevînd atenția deosebită de care se bucură cercetarea științifică în țara noastră și organizarea acesteia în strînsă concordanță cu cerințele producției materiale, asigurîndu-se dezvoltarea corespunzătoare atît a cercetării aplicative, cît și a cercetării fundamentale de perspectivă, autorul evidențiază rolul cercetării științifice și al proiectării tehnologice proprii în construcția și dezvoltarea industriei chimice moderne românești. În acest context, amintește de preocupările în continuare ale Institutului central de chimie — ICECHIM — de obținere industrială, cu procedee bioinginerești, a unor produse complexe, cum sînt: antibioticele, vitaminele, aminoacizii, proteinele, enzimele, de continuare a cercetărilor în domeniul materialelor de înaltă puritate, cu proprietăți semiconductoare, care își găsesc aplicabilitate în industria electronică și microelectronică, optică, energie nucleară, chimico-farmaceutică, industria de apărare etc.

După o incursiune făcută în domeniul investițiilor de capital pentru dezvoltarea industriei chimice în unele țări capitaliste dezvoltate, din care rezultă că, exceptînd stagnarea datorită recesiunii din 1974—1975, activitatea de investiții în această ramură va continua să se dezvolte, ea urmînd a se adapta evoluției economice în general, autorul arată că în țara noastră alocarea unei părți însemnate din venitul național pentru fondul de dezvoltare constituie o cerință esențial legată de obiectivul fundamental al făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate, de egalizare a nivelului economic al țărilor socialiste, de apropiere de țările puternic dezvoltate industrial. În acest context, ținînd seama de tendințele care se manifestă în chimia mondială și îndeosebi în țările cu industrie dezvoltată —, privind direcția de dezvoltare a principalelor subramuri ale industriei chimice —, fondul de dezvoltare alocat industriei noastre chimice în viitorul cincinal și în continuare are drept scop, ca odată cu dezvoltarea producției în principalele subramuri ale chimiei moderne, să se treacă la diversificarea acesteia, petrochimia rămînînd și în viitor sectorul de avantgardă al acestei ramuri de bază a industriei. Problema asigurării pe o perioadă de lungă durată a resurselor energetice, legată și de criza mondială a energiei cu formele ei acute, criză determinată și de repartiția inegală a rezervelor geologice și a consumului de energie primară, stare de inechitate ce generează cea mai acută criză în lumea contemporană, aceea a subdezvoltării —, este evidențiată în lucrare, odată cu necesitatea modificării structurii surselor energetice și a repartiției consumului în viitor, între resursele energetice clasice și noile resurse energetice (energie nucleară, fuziune termonucleară, hidrogen, energie solară, geotermică etc.).

Marcînd grija conducerii statului nostru privind problema gospodăririi și economisirii energiei — concretizată prin legiferarea măsurilor de dezvoltare a bazei energetice a țării și de folosire mai judicioasă a combustibililor și energiei —, autorul arată acțiunile întreprinse pentru extinderea normării științifice de energie și combustibili, pentru realizarea echipamentelor necesare recuperării și valorificării resurselor energetice secundare, pentru introducerea unor tehnologii noi ce asigură un consum mic energetic și de combustibili, recuperarea completă a potențialului energetic introdus în procesele tehnologice, precum și pentru valorificarea totală a elementelor utile din materiile prime care se introduc în fabricație — în special în industria chimică.

În tehnologia și ingineria chimică, se semnalează în lucrare tendințele spre optimizarea procedeelor de fabricație (exemplu: sodă caustică electrolitică, amoniac, uree, metanol), automatizarea cu sistemul electronic unificat și extinderea proceselor de cataliză în tehnologie. Se pune, de asemenea, un accent deosebit pe eficacitatea economică a noilor procedee tehnologice (exemplu: acrilonitril, PVC, acid sulfuric și altele) din industria noastră chimică, ceea ce permite reînnoirea producției într-un număr cît mai mic de ani.

O problemă tratată în lucrare, ce constituie una dintre preocupările contemporane prioritare, este aceea privind acțiunile în sprijinul protecției și ameliorării mediului înconjurător, care în țara noastră este legiferată, ea constituind o problemă de interes național, ca parte integrantă și de importanță deosebită a activității generale de dezvoltare economico-socială a țării.

Cooperarea internațională în domeniul chimiei, unde există o experiență acumulată în cercetare, proiectare, construcții, producție, comerț și pregătire de cadre, este studiată în cadrul CAER, al țărilor în curs de dezvoltare și al celor capitaliste dezvoltate, concluzionînd că există toate condițiile pentru dezvoltarea și intensificarea în continuare a colaborării economice și tehnico-științifice, care să contribuie la satisfacerea cît mai deplină a necesarului de produse chimice.

Prezentînd unii indicatori globali și cantitativi privind dezvoltarea industriei chimice și a unor subramuri principale ale acesteia, în perioade care merg pînă în anii 1990 și 2000, autorul a încercat totodată să deschidă o fereastră și asupra perspectivelor industriei chimice românești, prin realizarea cărora producția și consumul pe locuitor pentru principalele produse chimice se vor apropia de nivelurile prevăzute în țările europene dezvoltate industrial. Ca în toate lucrările de perspectivă, acești indici, prin însăși natura lor, nu pot oferi decît o imagine parțială asupra dezvoltării complexe pe care această ramură prioritară o va cunoaște în societatea de mîine.

C. MANDALOPOL

PRIMA CONFERINȚĂ MONDIALĂ DE ENERGIE, A HIDROGENULUI Miami, Florida, SUA.

După anul 1971, în cercurile tehnico-științifice preocupate de problemele energiei, s-a fundamentat conceptul de „economia hidrogenului" cuprinzînd probleme privind reproducerea, transportul și utilizarea H_2, iar în literatura tehnică au apărut tot mai frecvent articole referitoare la cele mai variate aspecte de energetică a hidrogenului. În anul 1974, organizarea mai multor conferințe pe teme privind economia hidrogenului a dus la fundarea Asociației internaționale de energie a hidrogenului (IAHE). În 1975 au avut loc simpozioane referitoare la energia hidrogenului în S.U.A., Franța, Italia, Japonia și Venezuela. NASA și-a concentrat eforturi în studiul sistemelor tehnologice și energetice cu hidrogen. Aceste contribuții au lărgit aria specifică a preocupărilor în acest domeniu.

Ca un rezultat firesc al implacabilelor progrese realizate în energetica hidrogenului, între 1 și 3 martie 1976 a avut loc la Miami, Florida, prima Conferință mondială de energie a hidrogenului, organizată de Asociația internațională de energie a hidrogenului și de Institutul de cercetări ale surselor de energie a Universității din Miami. La lucrările conferinței au participat specialiști din diverse departamente economice, uzine, institute de cercetare, proiectare și învățămînt superior, din 16 țări. Președintele primei conferințe mondiale de energie a hidrogenului, T. Nejat Veziroglu, decan pentru cercetare la Universitatea din Miami, a apreciat că lucrările conferinței reprezintă un bilanț al rezultatelor cercetării în domeniul hidrogenului în actualul stadiu de dezvoltare, absolut necesar pentru definirea hidrogenului ca agent energetic al viitorului, un prilej de selectare, coordonare, integrare și concentrare a cercetărilor, un punct vital de inițiere a noi cercetări. În același timp a spus T. Nejat Veziroglu această conferință constituie și o punte între națiuni prin prezentarea unor aspecte legate de progrese în proiectarea și planificarea mondială a energiei hidrogenului. Pentru prima dată preocupările privind energia hidrogenului s-au afirmat pe plan mondial. Folosirea hidrogenului a devenit o preocupare energetică internațională și această acțiune continuă, a doua conferință mondială de energie a hidrogenului urmînd să aibă loc între 21 și 24 august la Zürich-Elveția.

Lucrările primei conferințe mondiale s-au desfășurat în cadrul a 28 sesiuni însumînd 151 lucrări* referitoare la producerea H_2 prin diverse procedee și resurse energetice, depozitarea și transportul H_2, probleme privind coroziunea, utilizarea hidrogenului drept combustibil pentru avioane și automobile, în industrie, comerț și locuințe, aplicații speciale, de cercetare în economia hidrogenului, considerații economice, de influență asupra mediului și juridice.

Din lucrările conferinței au rezultat următoarele aspecte principale privind hidrogenul:

— este o formă sintetică de energie — combustibil secundar;

— poate fi produs din diverse resurse energetice primare: fisiunea și fuziunea nucleară, energia geotermică, combustibili fosili, energia solară, eoliană, hidraulică, resurse domestice;

— este o formă atractivă de utilizare a resurselor energetice intermitente (energia solară, eoliană etc.);

— poate fi produs și livrat la un preț unitar similar cu electricitatea;

— indiferent din ce este produs, H_2 poate fi distribuit printr-un singur sistem de conducte;

— ca și electricitatea, poate fi produs din diverse forme de energie și poate fi folosit pentru obținerea diverselor forme de energie utilizate în industrie și societate;

— poate fi folosit direct la sinteze chimice (amoniac, metanol, reduceri chimice și combustibil;

— poate fi transportat la mari distanțe, fără modificări importante ale mediului înconjurător;

— poate substitui actualii combustibili în diverse aplicații, costul lui fiind redus;

— este un combustibil universal, poate deservi cei mai pretențioși consumatori;

— este un combustibil ideal, produsul arderilor constituind un poluant cu influențe minime asupra mediului ambiant;

Pentru producerea hidrogenului se pot utiliza procedee privind reformarea gazului metan cu vapori de apă, transformarea cărbunilor în gaz $H_2 + CO$, procedee electrochimice, termochimice, biologice și catalitice.

În domeniul procedeelor electrochimice, cercetarea urmărește determinarea influențelor pe care le au electrozii (material, mod și calitate prelucrare etc.) și condițiile de electroliză (geometrice, chimice, hidro și termodiamice) asupra consumului de energie electrică, principalul indicator al tehnologiei pentru producerea H_2. Se caută să se obțină condiții perfect reproductibile, cu viabilitate pe perioade cît mai lungi (10—15 ani de funcționare neîntreruptă) și cu supraveghere minimă. Se fac studii asupra următoarelor tehnologii:

— electroliza de joasă presiune cu electrozi normali sau activați: 200 mm CA-1 bar, 50—80°C., densități anodice de curent 1—3 kA/m²

— electroliza de medie presiune: 20—30 bari, 80—160°C, 2—3,5 kA/m²

— electroliza de înaltă presiune: 60—200 bari, 120—200°C, 15 kA/m²;

— electroliza cu electrolit polimer solid sau ceramice zirconice 20 bari, 100—1000°C, 30 kA/m².

Curentul continuu necesar se obține cu redresoare racordate la rețelele electrice de înaltă tensiune, sau direct cu generatoare lineare. Sînt menționate generatoare lineare de 60 MW = 300 kA × × 200 V, cu un randament de 98,4%, acționate la 3 600 rot/min de turbine cu heliu ce preiau energia din reactoare nucleare. Ciclul reactor nuclear-turbine cu heliu-generatoare lineare-electroliza apei cu electrolit solid fundamentează producerea nucleară a H_2 pe cale electrochimică. De asemenea, sînt studiate variantele de producere nucleară a H_2 prin descompunerea apei la temperaturi înalte sau termochimică.

În domeniul procedeelor termochimice de descompunere a apei, se remarcă o multitudine de cicluri care au la bază sisteme de reacții în care intervin metale, oxizi metalici, acizi, săruri. Pentru recuperarea reactivilor și reluarea ciclurilor intervin uneori procese electrochimice. Temperaturile de lucru variază între 100—150 și 600—1 100°C, la presiuni de 10—40 ata. Energia termică necesară este furnizată de reactoare nucleare, combustibili fosili sau uzine solare. Mediile de reacție la temperaturi și presiuni ridicate pun însă mari probleme de material pentru utilajele și conductele necesare.

Electroliza sau descompunerea termochimică a apei utilizînd energia nucleară sau solară asigură mari debite de H_2 care pot înlocui ciclul cu abur din centralele pentru producerea energiei electrice, mărind randamentul total de utilizare a resurselor de energie primară.

Se fac multiple cercetări pentru obținerea H_2 prin metode biologice, fotosinteză, fotoelectroliza apei, biconversia energiei solare în ape sarmate. Utilizarea energiei eoliene se poate realiza convenabil cu ciclul: generator electric eolian-electroliza apei la presiune ridicată-depozit H_2-celulă de combustie-invertor-rețea înaltă tensiune.

Hidrogenul produs poate fi depozitat și transportat la consumatori prin diverse modalități. Hidrogenul gazos poate fi depozitat fie comprimat în butelii, fie în alveolele subterane ale zăcămintelor de petrol. Mari depozite fixe (pe aeroporturi, cosmodroame și stații de distribuție H_2) sau mobile (pe automobile, avioane, rachete) sînt cu H_2 lichid. În alternativă, se utilizează hidruri metalice cu fier-titan sau lantan. Transportul H_2 la mari distanțe se poate face prin conducte coaxiale criogenice pentru H_2 lichid, pe sistem de conducte similar cu rețeaua de gaze naturale pentru H_2 gazos sau în rezervoare cu H_2 lichid sau cu hidruri. Pentru distanțe de peste 300 km, transportul H_2 pe conducte este mai rentabil decît transportul energiei electrice la 220 kV.

Toate aceste modalități creează largi posibilități de utilizare a H_2 în industrie, transporturi, comerț și locuințe. În studiile întocmite se ține seamă de actuala rețea de conducte pentru distribuția gazului natural. Analiza privește caracteristicile rețelei, debitele volumetrice echivalente, curgerea laminară și turbulentă pe conducte, odorizări și efecte de lumină, modificări de arzătoare, scurgeri (pierderi) de H_2, efecte periculoase, mentenanță, efecte metalurgice și poluante.

Hidrogenul este cunoscut ca un gaz periculos. Tehnica clasică de prevenire a accidentelor, completată cu procedee specifice instruirii celor ce lucrează cu H_2, controlul surselor le aprindere, ventilație, limitarea legăturilor cu exteriorul și un înalt nivel al ingineringului și mentenanței, contribuie la siguranța întregului sistem și la acceptarea H_2 ca o formă generalizată de energie.

Multitudinea posibilităților de transformare a oricărui fel de energie în H_2, ușurința transportului și a utilizării lui, efectele poluante și de influență minimă asupra mediului înconjurător vor duce la penetrarea hidrogenului în cît mai multe domenii de activitate, justificînd actualele eforturi de cercetare privind energetica hidrogenului.

I. NICOLAE

* Publicate în 3 volume: T. N. Veziroglu, Univ. of Miami, Coral Gables, Florida, S.U.A.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Reactivitatea de suprafață a zeoliților de tip H—Y și Na—Y cu metanol. Reacțiile la suprafața zeoliților H—Y și Na—Y cu metanolul, au fost studiate, la temperaturi cuprinse între 20 și 350°C, prin spectroscopie IR, prin cromatografie gaz-lichid, prin determinarea izotermelor de adsorbție, prin termogravimetrie. La temperatura ambiantă, metanolul este adsorbit fizic pe zeoliți, în cazul zeolitului H—Y, prin legături de hidrogen. Metoxilarea grupelor silanolice prin reacția $\equiv Si-OH + HOCH_3 \rightarrow \rightarrow \equiv SiOCH_3 + H_2O$ crește cu temperatura, atingînd un maximum la 130°C. Începînd de la 120°C se remarcă formarea dimetileterului, care atinge un maximum la 210°C. La circa 280°C se evidențiază reacții secundare în care se formează predominant butan și propenă. În domeniul de temperatură studiat nu s-a observat nici o reacție chimică a metanolului pe zeolitul Na—Y, ceea ce duce la concluzia că deshidratarea metanolului pe zeolitul H—Y se desfășoară pe centrii acizi Brönsted.

Salvador, P. și Klading, W., J. Chem. Soc. Faraday I, 73, nr. 8, aug. 1977, p. 1153—1168.

Rearanjarea structurii nichelului în condițiile reformării cu vapori de apă. Dezactivarea catalizatorilor solizi în timp se datorește, printre altele, formării de cocs și sinterizării. S-a studiat sinterizarea filmelor de Ni depuse pe silice luînd în considerare rearanjarea structurii Ni în condițiile reformării propenei cu vapori de apă, precum și în atmosfere de propenă, abur, H_2, CO_2, CO, N_2. S-a evidențiat efectul puternic al H_2 asupra rearanjării structurii metalului, care, în aceste condiții se desfășoară prin aceeași succesiune de etape care a fost observată pentru Ag în O_2. Efectul presiunii hidrogenului este complex și s-ar putea explica prin formarea diferitelor hidruri de Ni. Dacă pe metal s-a depus carbon, rearanjarea structurii are loc mult mai încet.

Moayeri, M. și Trimm, D. L., J. Chem. Soc., Faraday I, 73, nr. 8, aug. 1977, p. 1245—1252.

Entalpii și entropii de difuziune la formarea termică a NiO și a (Ni, Fe)O între 800 și 1200°C. S-a studiat gravimetric, folosind o termobalanță, oxidarea Ni pur și a unui aliaj de Ni cu 1,98% în greutate Fe, în aer, între 800 și 1200°C. S-a obținut o cinetică de reacție parabolică, care s-a analizat pe baza teoriilor Arrhenius-Zener și Eyring. Entalpiile și entropiile de activare pentru Ni au fost 174,4 ± 13,6 kJ·mol^{-1} și 28,4 ± 10,9 J·mol^{-1} K^{-1} și 164,1 ± 13,6 kJ·mol^{-1} și 46,0 ± 10,9 J·mol^{-1}·K^{-1}, pentru teoriile Zener și Eyring, respectiv. În cazul aliajului, entalpiile și entropiile de activare au fost 206,8 ± 8,1 kJ·mol^{-1} și 36,8 ± 6,4 J·mol^{-1}K^{-1} și 196,3 ± 8,0 kJ·mol^{-1} și 19,1 ± 6,3 J·mol^{-1} K^{-1} pentru teoriile Zener și Eyring, respectiv. Entalpiile calculate prin cele două teorii sînt asemănătoare, dar entropiile diferă simțitor. Entalpiile se datorează cantitativ proceselor de difuziune care au loc în timpul oxidării Ni. Teoria lui Zener oferă o bază fizică pentru înțelegerea schimbărilor de entropie în cursul difuziunii, iar entropiile sînt în concordanță cu teoria.

Tomlinson, W. J., Faraday Trans. I, nr. 9, 1977, p. 1334—1339.

Studiul termodinamic al transportului chimic de vapori în sistemul GaAs—HBr folosind o metodă de antrenare modificată. Arsenura de galiu este un compus semiconductor important la fabricarea dispozitivelor opto-electronice și microunde-electronice. S-a studiat sistemul GaAs-HBr de transport chimic de vapori, folosind o metodă de antrenare modificată. S-au obținut date termodinamice pentru principalele reacții, care duc la formarea moleculelor de vapori de GaBr și $GaBr_2$, între temperaturile de 700 și 1400°K. Există unele indicii, trădînd prezența altor compuși de Ga în vapori.

Faktor, M. M., Garrett, I., Lyons, M. H. și Moss, R. H., J. Chem. Faraday Trans. I, nr. 9, 1977, p. 1446—1453.

O comparație a mecanismelor de oxidare a ceriului (III) cu bromat acid. Comunicarea precedentă a lui Schmitz sugerează un mecanism pentru reacția oscilantă a lui Belousov-Zhabotinsky, care diferă considerabil de mecanismul propus anterior de Field, Körös și Noyes. Diferențele cele mai importante sînt legate de mecanismul presupus pentru oxidarea Ce(III) cu bromat. Se examinează mecanismele alternative pentru această oxidare, care sînt comparate cu informațiile experimentale disponibile pentru sisteme similare. Se conclude că mecanismul elaborat de Schmitz și asociații săi nu este în concordanță cu numeroase observații și că este puțin probabil să poată explica corect această reacție.

Noyes, R. M., Can. J. Chem., 55, nr. 17, sept. 1977, p. 3156—3160.

Determinarea constantelor de bazicitate prin titrare potențiostatică. Pentru a încerca aplicarea metodei titrării potențiostatice în domeniul alcalin, s-au determinat pe această cale constantele de bazicitate a ionilor arsenit, fenoxid și carbonat. Constanta termodinamică de bazicitate în termeni de concentrație, K_b', este calculată din ecuația $K_b' = (Z/l—Z)\,[HO^-]$, în care Z este gradul de deprotonare, iar $[HO^-]$ se determină prin titrare potențiostatică. Valorile obținute sînt în concordanță bună cu acelea măsurate prin alte metode și tehnici experimentale.

Vesala, A. și Saloma, E., Finn. Chem. Lett., nr. 6, iun. 1977, p. 160—163.

Cinetica oxidării formatului de către iod în amestecuri de solvenți metanol—apă și etanol—apă. Cinetica reacției iod-format:

$$I_3^- + HCOO^- \rightarrow 3I^- + H^+ + CO_2$$

dă aceeași ecuație de viteză în diferite amestecuri apă-alcool: viteza $= k\,[HCOO^-][I_3^-]/(a\,[I^-] + 1)$. Valorile pentru k/m^{-1}s^{-1} și $10^{-3}a$/m^{-1} sînt: 5,5 și 16 în etanol, la 35°C, și 3,6 și 12 în metanol, la 30°C, și 0,06 și 0,7 în apă, la 30°C. Etapa determinantă de viteză este reacția între moleculele de iod și ionul format. Au fost stabiliți și discutați parametrii de activare. Se consideră că există interacțiuni specifice între moleculele de solvent cu reactanții și complexul activat, cum ar fi o solvatare sau formarea unei legături de hidrogen. Asemenea interacțiuni au însemnătate în etapa determinantă de viteză.

Hayakava, K. și Sato, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 7, iul. 1977, p. 1767—1770.

Cinetică procesului de descompunere a clorurii de calciu cu vapori de apă în prezența oxidului feric. S-a studiat cinetica procesului de descompunere a clorurii de calciu în amestec cu oxid feric (raport $CaO:Fe_2O_3$ = = 1—12) cu vapori de apă, în strat fluidizat, la temperaturi de 850—1000°C și la un conținut de apă în aerul insuflat de 4—10%. S-a stabilit că procesul începe la temperatura de 600°C și este caracterizat prin existența unei perioade de inducție, a cărei durată scade proporțional cu creșterea temperaturii, cu creșterea conținutului de vapori de apă în faza gazoasă și cu conținutul de Fe_2O_3 în amestecul inițial. Energia aparentă de activare a procesului, la 850—1000°C, este de 31,6 kcal/mol. Procesul de descompunere are loc conform unei reacții de ordinul zero.

Orlov, A. K., Piskunov, I. N. și Teleakov, N. M., J. Pricl. Him., 50, nr. 8, aug. 1977, p. 1705—1709.

Reacția oscilantă a lui Belousov. 2. Studiul unui nou model cinetic. În prima parte a acestei lucrări s-a studiat cinetica unuia din componentele reacției oscilante a lui Belousov: oxidarea sulfatului ceros cu bromat de potasiu în soluție sulfurică. În prezentul articol se propune un nou model cinetic. După ce se arată intuitiv originea oscilațiilor, se studiază sistemul diferențial asociat modelului propus. Se arată pe de o parte, că acesta ține cont de diferența de comportare a soluțiilor oscilante în

funcţie de raportul iniţial al concentraţiilor de bromat şi de acid malonic, iar pe de altă parte că poate admite puncte singulare nestabile. Dată fiind complexitatea problemei, autorul a preferat studiul unui caz particular al sistemului diferenţial corespunzător modelului în totalitatea sa. Calculul analogic a demonstrat că acest caz particular poate admite un ciclu limită. Curbele cinetice obţinute prin calcul nu corespund decît calitativ curbelor experimentale. Încercările de ajustare cantitativă ar fi premature, atît timp cît nu se cunosc unele constante cinetice, ca de pildă, legile de reducere a Ce(IV) cu acizii malonic şi bromomalonic, simultan.

Schmitz, G., Can. J. Chem, 55 nr. 17, sept. 1977, p. 3147—3155.

Utilizarea metodelor magnetochimice în studiul complex al catalizatorilor feromagnetici pentru sinteza amoniacului. Prin aplicarea metodelor magnetochimice şi termomagnetice se pot obţine o serie de date valoroase privind caracteristicile structurale şi cristalografice ale catalizatorilor pe bază de oxizi de fier, folosiţi în sinteza amoniacului. Metodele magnetice constituie de asemenea o metodă eficientă de control al procesului de formare a suprafeţei active pe granulele catalizatorului, precum şi de urmărire a proceselor de interacţiune catalitică eterogenă de la suprafaţa catalizatorului. Studiul magnetochimic reprezintă aşadar o nouă metodă sensibilă în procesul de testare complexă al catalizatorilor pe bază de oxizi de fier.

Visokov, G. P., Him. Ind. (Sofia), nr. 7, iul. 1977, p. 307—310.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Influenţa unor adaosuri de săruri anorganice asupra formării de micele la agenţi activi de suprafaţă în soluţii apoase. Concentraţia micelară critică a agenţilor activi de suprafaţă neionici în soluţii apoase poate fi micşorată prin adăugare de săruri anorganice. Se consideră că influenţa unei sări anorganice asupra formării de micele de către un agent activ de suprafaţă neionic este divizat în influenţele asupra părţii hidrocarbonate a agentului activ de suprafaţă şi influenţele asupra părţii lui hidrofile. Pentru aceasta au fost determinate concentraţiile micelare critice a unor agenţi de suprafaţă omologi, anume poli(oxietilen) alchileteri cu 8, 10, 12 grupe metilen şi 6 grupe oxietilen. Datele obţinute au folosit la calcularea parametrilor efectului sării. Variaţia mărimii parametrilor în raport cu cationul este mult mai mică decît cea în raport cu anionul, fenomen explicat prin influenţele directe şi indirecte ale ionilor asupra părţii hidrocarbonate şi părţii hidrofile ale agenţilor activi de suprafaţă. De asemenea a fost determinat efectul sării asupra punctului de turbiditate a soluţiilor apoase de agenţi activi de suprafaţă, precum şi procentul de solubilizare faţă de colorantul galben OB în soluţii apoase de agent activ de suprafaţă conţinînd adaosuri de diferite săruri anorganice. Rezultatele sînt discutate.

Nishikido, N. şi Matuura, R., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 7, iul. 1977, p. 1690—1694.

O nouă metodă pentru caracterizarea şi identificarea unor agenţi activi de suprafaţă. 2. Agenţi de solubilizare neionici lichizi. Caracterizare prin date. În vederea caracterizării unor agenţi activi de suprafaţă, autorul a aplicat o metodă de titrare, descrisă într-o lucrare anterioară, care constă în folosirea unui sistem ternar, alcătuit dintr-un detergent neionic, apă şi salicilat de metil ca substanţă test. Curbele rezultate redau caracteristica detergentului folosit şi permit diferenţierea între detergenţi foarte apropiaţi din punct de vedere chimic, care cu metodele uzuale nu pot fi deosebite. Deoarece trasarea completă a curbelor după procedeul indicat necesită însă timp, iar pe de altă parte compararea optică a diagramelor nu răspunde total cerinţelor unei metode analitice, s-a trecut la caracterizarea desfăşurării curbei unui detergent, în anumite condiţii stabilite, printr-un număr de date. În măsura în care sînt tabelate, asemenea date permit identificarea unor probe nesemnate. De asemenea ele permit tragerea unor concluzii cu privire la constituţia chimică a detergentului şi la identificarea unor detergenţi analogi.
Metoda se caracterizează print-o mare sensibilitate.

Englisch, G., Pharm. Ind., 39, nr. 9, sept 1977, p. 911—915.

Problema limitării fosfaţilor în detergenţi. Criteriile esenţiale ale efectului fosfaţilor în sistemele de spălare sînt împiedicarea încrustării maşinii şi a textilelor. Dozele suficiente în acest scop corespund complexului 1:1 dintre calciu şi TPP, fiind necesar să se ţină cont de disocierea crescîndă pe măsură ce temperaturile cresc. Gradul optim al efectului primar de spălare este atins mai înainte. Utilizarea detergenţilor formulaţi nu a permis observarea unei capacităţi mărite de purtare a murdăriei. Complexarea cationilor polivalenţi este suficientă pentru împiedicarea redepunerii. În această ordine de idei, primele trepte de clătire reprezintă etapele critice ale procesului. Rezultatele obţinute în sistemele de laborator sînt confirmate de încercările practice.

Krüssmann, H., Barbu, A. şi Vogel, P., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 103, nr. 15, sept. 1977, p. 417—423.

COROZIUNE

Cîteva probleme ale teoriei electrochimice a coroziunii metalelor. I. Se tratează cîteva aspecte mai importante ale teoriei electrochimice a coroziunii metalelor. Pentru cîteva cazuri limită caracteristice se dau relaţiile care exprimă potenţialul de amestec al metalului care este atacat, viteza de atac al metalului, curbele de polarizare determinabile pe metalul care este atacat, precum şi valorile calculabile din rezistenţa de polarizare. După rezultatele obţinute se poate aprecia în ce condiţii se poate determina viteza de coroziune pe baza extrapolării dreptelor Tafel şi a rezistenţei de polarizare. Relaţiile deduse sînt valabile atunci cînd difuziunea componentelor participante la reacţie nu influenţează asupra cineticii procesului.

Kiss, L., Korróziós Figyelö, 17, nr. 4/1977, p. 115—120.

Măsurători de potenţial în modelul tubular protejat catodic al unui schimbător de căldură. La măsurarea potenţialului pe pereţii interiori ai ţevilor apar dificultăţi datorită perturbării curgerii din ţeavă. În articol se descrie un dispozitiv special care permite efectuarea acestor măsurători fără inconvenientul menţionat. Se relatează determinările de potenţial efectuate în modele tubulare de schimbător de căldură cu fundul tubului protejat catodic şi curenţi de apă de mare parcurgînd tubul cu viteze de pînă la 4 m/s, Efectul de profunzime a protecţiei catodice este redus, chiar la viteze de curgere mici şi descreşte în mod evident cu creşterea acestei viteze. În schimbătoarele de căldură cu fascicul de ţevi protejate printr-un anod de sacrificiu, numai capetele de ţevi, inclusiv fundul ţevilor, beneficiază de o protecţie catodică satisfăcătoare.

von Fircks, H.-J., Korrosion, 8, nr. 5/1977, p. 260—263.

INGINERIE CHIMICĂ

Optimizarea procesului într-o instalaţie de cracare catalitică în strat fluidizat. Este ilustrată o metodă pentru optimizarea unui proces şi aplicată la variabilele procesului de cracare catalitică. S-a preferat metoda simplex succesivă deoarece este uşor de aplicat şi este una dintre cele mai eficiente. Metoda este expusă în principiu şi s-a folosit pentru optimizare considerînd ca variabile temperatura reactorului şi activitatea catalizatorului, într-o instalaţie de 30 000 bpd. Optimum pentru această instalaţie reprezintă un beneficiu net de circa 500 000 $/an, realizat prin reducerea temperaturii şi mărirea adiţiei zilnice de catalizator.

Fiero, W. J. şi Kelly, P. E., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 117—121.

Proiectarea decantoarelor gravitaţionale orizontale. Metoda empirică pentru proiectarea

decantoarelor gravitaţionale orizontale conduce la o investiţie mai mare decît cea necesară. Se descrie o procedură de proiectare simplificată care este mai exactă decît metoda empirică şi nu necesită aproximaţii succesive ca alte metode. Sînt discutate ecuaţiile de calcul al vitezei de sedimentare, înălţimea suprafeţei, timpul de staţionare, diametrul optim al aparatului. Se prezintă metoda lui Happel şi Jordan, precum şi modificarea propusă. Un exemplu de calcul ilustrează metodologia adoptată, pentru decantarea care urmează spălării propanului lichid cu soluţie de NaOH.

Abernathy, M. W., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 199—202.

Reactor diferenţial pentru studiul cineticii reacţiilor chimice. Se prezintă schema şi se descrie principiul de funcţionare a unui reactor diferenţial, conceput special pentru determinarea vitezei reacţiilor catalitice, la temperaturi pînă la 850°C şi la presiuni pînă la 30 atm. Construcţia aparatului permite folosirea acestuia şi pentru experimentări cu substanţe uşor condensabile. Aparatul a fost încercat pentru studiul cineticii de conversie a metanului cu vapori de apă, la o presiune de circa 30 atm.

Golebiowski, A. şi Stolecki, K., Chem. Tech. (Berlin) 29, nr. 8, aug. 1977, p. 454—456.

Răcitoare pentru gaze rezultate din procese — tipuri de construcţie şi cazuri de pagube. În instalaţii chimice se pot realiza însemnate economii prin obţinerea de abur pe seama căldurii rezultate din procese. Astfel, în instalaţiile de fabricare a acidului azotic şi a acidului sulfuric aburul se obţine prin răcirea gazului. Aceeaşi situaţie, există şi în instalaţiile de fabricare a amoniacului, metanolului, hidrogenului şi gazului de iluminat.
În articol sînt descrise din punct de vedere tehnologic şi economic diferitele tipuri de construcţie de răcire a gazelor rezultate din procese în vederea recuperării căldurii pentru producerea de abur, ca, de exemplu, recuperarea căldurii din gazele de coş şi recuperarea căldurii din gazele rezultate din însuşi procesul de fabricaţie. În continuare sînt descrise pagubele care se pot ivi, cauzele şi posibilităţile împiedicării lor. În mod foarte sistematic sînt discutate aceste aspecte la producătoarele de abur în curent de gaze de coş, răcitoare pentru gaze rezultate din procese (tip conductă de gaze şi tip conductă de apă), răcitoare pentru gaze din proces dispuse orizontal şi vertical etc. Se dau şi o serie de indicaţii orientative pentru alegerea răcitoarelor pentru gaze şi atenţiei care trebuie acordată alegerii tipului de răcitor, proiectării, punerii în funcţiune etc., întrucît în asemenea instalaţii se pot ivi erori cauzînd pagube care pot întrece investiţiile.

Hinchley, P., Chem.-Ing.-Tech., 49, nr. 7, iul. 1977, p. 553—557.

Verificarea sistemelor de conducte din punct de vedere a tehnicii securităţii. Înainte de intrarea în funcţiune a instalaţiilor chimice noi construite trebuie efectuate vaste verificări din diferite puncte de vedere: tehnica procedeului, tehnica inginerească, construcţia şi tehnica funcţionării. Toate verificările se extind în mod uniform asupra aparatelor, maşinilor, conductelor, tehnicii măsurării şi reglării şi tehnicii securităţii. La controlul fluxurilor tehnologice este important să se aibă în vedere funcţionarea diferitor conducte de legătură, a organelor de reglare şi armăturilor. Un rol important îl are poziţia diferitelor ventile în timpul funcţionării. În general, la construirea unei instalaţii noi din industria chimică se face în prealabil şi un model de conducte în care sînt indicate la scară clădirile, aparatele, maşinile şi conductele, ceea ce permite o aşezare optimă în cadrul instalaţiei. Desigur că asemenea modele trebuie în permanenţă verificate. De asemenea trebuie un control atent la montare, un control final, precum şi un control de funcţionare.

Sigel, R., Chem. Ind., 29, nr. 8, aug. 1977, p. 455—458.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Diagrama de echilibru al sistemului PbO-Mn_2O_3 şi studiul monocristalelor de $Pb_3Mn_6O_{13}$. S-a cercetat sistemul PbO-Mn_2O_3 care reprezintă o secţiune din sistemul ternar PbO-Mn_2O_3-O_2. S-a stabilit formarea în sistem a doi compuşi — $3PbO\text{-}2Mn_2O_3\cdot 2MnO_2$ (A) şi $6PbO\cdot 4MnO_2\cdot 2Mn_2O_3$. S-au crescut monocristalele compusului (A) şi s-a constatat că acestea prezintă proprietăţi seignettoelectrice şi slab feromagnetice.

Buş, A. A., Titov, A. V., Alşin, B. I. şi Venevţev, I. N., J. Neorg. Him., 22, nr. 8, aug. 1977, p. 2 238—2 244.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cu privire la reacţia dintre bioxid de sulf şi bioxid de mangan. Reacţia dintre bioxid de sulf şi bioxid de mangan, care conduce la formare de sulfat de mangan, a excitat în ultimii ani deosebit interes întrucît stă la baza unor procese de desulfurare a unor fluxuri de gaze. Autorii au studiat reacţia între bioxid de mangan şi bioxid de sulf, în domeniul de temperatură 150—300°C, urmărind în special adsorbţia bioxidului de sulf pe bioxid de mangan în funcţie de temperatură, suprafaţa bioxidului de mangan, durată etc. S-a constatat că sub 300°C, reacţia se desfăşoară în două etape: prima etapă este limitată la suprafaţa solidului iar a doua manifestă un efect autocatalitic.
Activitatea bioxidului de mangan îmbătrînit poate fi regenerată prin tratamente termice.

Giogini, M., Andreussi, P. Bartolozzi, M. şi Tartarelli, R., Chim. Ind. (Milano), 59, nr. 8, aug. 1977, p. 545—548.

Obţinerea unor noi hexacalcogendifosfanţi ai unor metale. Prin reacţia dintre indiu (taliu, argint) cu fosfor, sulf şi seleniu s-au obţinut o serie de noi compuşi anorganici cu formula generală $M_4P_2X_6$, în care M = In, Te, Ag, iar X = S, Se, care prin structura lor sînt hexacalcogendifosfanaţi. Au fost sintetizaţi şi studiaţi roentgenografic următorii compuşi: $Ag_4P_2S_6$, $Ag_4P_2Se_6$, $Te_4P_2Se_6$, $In_4(P_2S_6)_3$, $In_4(P_2Se_6)_3$. Toţi compuşii sînt cristalini. Se dau valorile parametrilor reţelei cristaline a noilor compuşi.

Brusiloveţ, A. I. şi Tedoruk, T. I., J. Neorg. Him., 22, nr. 8. aug. 1977, p. 2085—2087.

Prepararea şi proprietăţile chimice şi spectroscopice ale fluorurii de bromil şi trifluorurii de bromosil. Se descrie prepararea fluorurii de bromil, BrO_2F, prin mai multe metode, precum şi reacţia ei cu KF pentru a da $K[BrF_2O_2]$. Spectrul Raman al BrO_2F a fost interpretat în sensul unei structuri piramidale. Se descrie prepararea trifluorurii de bromosil, $BrOF_4$, prin reacţia $K[BrF_4O]$ cu HF, precum şi unele din proprietăţile sale. S-au înregistrat spectrele de R.M.N. F^{19} ale $BrOF_3$ topite şi ale soluţiilor sale în SO_2ClF şi SO_2F_2, interpretîndu-le sub aspectul schimbului de fluor. Spectrul Raman a fost interpretat pe baza asociaţiei în lichid,solid şi în soluţia de HF. Hidroliza BrF_5 şi reacţiile BrF_3 cu IO_2F, IOF_3 şi I_2O_5 conduc la BrO_2F, dar nu $BrOF_3$, în timp ce reacţia BrF_5 cu IO_2F_3 dă un amestec de BrO_2F şi $BrOF_3$. Compusul BrO_2F este fluorurat la $BrOF_3$, iar apoi la BrF_5 cu KrF_2, dar nu se formează compuşi de Br(VII).

Gillespie, R. J. şi Spekkens, P. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans. nr. 16, 1977, p. 1539—1546.

Deshidratarea tetraclorocupratului de potasiu dihidrat. S-a studiat deshidratarea termică a $K_2[CuCl_4].2H_2O$, prin măsurarea presiunii de disociere în funcţie de compoziţie şi temperatură. S-au calculat entalpia şi entropia de reacţie şi de formare. S-au studiat şi ajustat proprietăţile spectrale şi magnetice atît ale hidratului, cît şi ale compusluui anhidru, presupunînd o distorsiune tetragonală cu elongaţie axială (simetrie D_{4h}). Sînt daţi parametrii de cîmp cristalin folosiţi. Pe baza structurii cunoscute a dihidratului şi a modificărilor de proprietăţi, se discută modificarea structurală probabilă, necesară formării compusului anhidru.

Nolan, T. J., Haralson, H., McAdams, J. L. şi Fogel, N., J. Chem. Soc. Dalton Trans. nr. 17, 1977, p. 1608—1612.

Obţinerea şi descompunerea termică a ortoteluratului de plumb. Din telur elementar şi oxid de plumb, prin sinterizare la 800°C, s-a obţinut ortoteluratul

de plumb, Pb_3TeO_6, sub formă de cristale galbene. Produsul a fost cercetat prin metoda termodiferențială, stabilindu-se existența a patru efecte endotermice (150, 575, 815 și 870°C) și a unui efect exotermic (460°C). Descompunerea produsului are loc conform reacției:

$$2Pb_3TeO_6 \rightleftarrows 40bO + 2PbTeO_3 + O_2$$

Kneazeva, R. N., Larionova, T. A. și Șevcenko, J. A., J. Neorg. Him., 22, nr. 8, aug. 1977, p. 2061—2064.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Carbonatarea soluției amoniacale într-un scruber de fluidizare. S-a cercetat procesul de carbonatare a soluției amoniacale din tehnologia de fabricare a sodei prin procedeul Solvay folosind un nou tip de utilaj — un scruber de fluidizare. S-a stabilit că utilajul descris permite intensificarea procesului de carbonatare. În condițiile aparatului cercetat, gradul de carbonatare crește proporțional cu creșterea vitezelor de curgere a saramurii amoniacale și a gazului cu CO_2 și, de asemenea, cu durata de reținere a amestecului în sistem. Parametrii de lucru optimi corespund unei înălțimi statice a amestecului de reacție egale cu diametrul aparatului de contact. Se dă schema instalației folosite în experimentare.

Mlodzinski, B. și Warych, J., Przem. Chem., 56, nr. 7, iul. 1977 p. 373—376.

Percarbonatul de sodiu, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$; obținere, proprietăți și utilizări. Datorită dezvoltării treptate a procedeelor de fabricație fundamentale — procedeul uscat și procedeul umed sau combinațiile acestora — în cursul anilor din urmă a fost posibilă realizarea unor ameliorări decisive în producția și stabilizarea percarbonatului de sodiu. În industria prelucrătoare a compușilor peroxigenați s-a ajuns la constatarea că, avînd în vedere proprietățile chimice ale percarbonatului ca peroxohidrat, este posibil să se ofere consumatorului final produsele stabile la depozitare și care nu ridică probleme nici sub aspectul tehnicii de spălare. În consecință, proprietățile avantajoase ale peroxohidratului de sodiu, cum sînt conținutul ridicat în oxigen activ, solubilitatea excelentă și viteza mare de dizolvare, pot fi exploatate în întregime în prafurile de spălat și în detergenți.

Rommel, E., Seifen-Ole-Fette-Waschse, 103, nr. 15, sept. 1977 p. 411—415.

Concentrația optimă a bioxidului de sulf în procesul de obținere al acidului sulfuric prin procedeul de contact. A fost pusă la punct o nouă metodă de calcul care permite determinarea compoziției optime a amestecului gazos introdus în reactorul de conversie a SO_2 în procesul de obținere a H_2SO_4. Ecuațiile deduse se bazează pe corelarea gradului de conversie a SO_2 în funcție de presiunea gazelor din sistem în contact cu catalizatorul și de compoziția inițială a amestecului gazos. Regimul de lucru din reactor se alege conform curbei temperaturilor optime.

Vosolsobě, J. și Michalek, J., Chem. Prům., 27, nr. 7, iul. 1977, p. 341—343.

Direcții de dezvoltare în industria acidului sulfuric. În perioada 1960—1975, producția mondială de acid sulfuric s-a dublat, ajungînd în anul 1974 la 103 mil. t/an. Se prezintă realizările tehnice care au contribuit la această mărire a producției, printre care un loc primordial îl au procesele de mărire a gradului de conversie a SO_2 la SO_3. O preocupare actuală permanentă o constituie problemele legate de reducerea gradului de poluare atmosferică cu SO_2. Se prezintă caracteristicile generale ale uzinelor moderne de H_2SO_4 și se menționează unele procedee noi, elaborate recent.

Kowalski, W., Przem. Chem., 56, nr. 8, aug. 1977, p. 424—426.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Obținerea polifosfaților de amoniu și a îngrășămintelor lichide prin amonizarea acizilor fosforici de extracție. Prin amonizarea acizilor fosforici de extracție (superfosforic și ortofosforic), într-un regim termic deosebit de cele aplicate în mod obișnuit (utilizînd temperaturi mari — pînă la circa 350°C), au fost obținute îngrășăminte lichide, cu un conținut ridicat de polifosfați hidrosolubili. S-au stabilit condițiile optime de lucru și au fost deduse formulele de calcul pentru stabilirea acestora. Procedeul elaborat prezintă o seamă de avantaje tehnice și economice.

Rilo, R. P., J. Pricl. Him., 50, nr. 8, aug. 1977, p. 1676—1682.

Influența impurităților asupra conținutului componentelor hidrosolubile în produsele de amonizare ale unui amestec de acid azotic și acid fosforic. În urma studierii procesului de amonizare a unor amestecuri de acid azotic și acid fosforic, care conțineau, separat și apoi în amestec, ioni de Fe, Al, Mg, Ca, s-a stabilit că ionii de fier, aflați în cantități corespunzătoare raportului $Fe_2O_3 : P_2O_5 = 0{,}036—0{,}254$, produc retrogradarea formei hidrosolubile a P_2O_5 pînă la 50% în funcție de concentrația Fe_2O_3 în soluția inițială. Prezența ionilor de magneziu și aluminiu în limitele cercetate, la un raport $MgO(Al_2O_3) : P_2O_5 = 0{,}02—0{,}15$ exercită o influență neesențială asupra retrogradării formei hidrosolubile a P_2O_5. În cazul prezenței simultane a impurităților, retrogradarea formei hidrosolubile a P_2O_5 este determinată predominant de conținutul de Fe_2O_3 în amestecul de acizi.

Pozin, M. E., Kopîlaev, B. A., Dmitrievski, B. A., Dmitrieva, N. V., Iaroș, E. B. și Lavrova, T. V., J. Pricl. Him., 50, nr. 8, aug. 1977, p. 1673—1676.

Influența temperaturii de calcinare asupra descompunerii din fosforitele de Maroc de calitate inferioară. S-au cercetat prin metoda derivatografică modalitățile de descompunere a fosforitelor de Maroc de calitate inferioară, care conțin carbonați, de următoarea compoziție chimică: 32,6% — P_2O_5; 51,5% — CaO; 5,7% — CO_2; 0,5% — MgO; 0,7% — R_2O_3; 2,0% — SiO_2 + insolubile; 3,5% — F; 0,9% — Na_2O; 1,2% — SO_3.

S-a stabilit că prin calcinare, descompunerea carbonaților din fosforite începe concomitent cu arderea produselor organice conținute în acestea, la temperaturi de 600—750°C. Prin calcinarea fosforitelor la 800°C, se înlătură procesul nedorit de spumare a masei de reacție, în timpul procesului de atac cu acizi.

Dankiewicz, J. și Kijkowska, R., Przem. Chem., 56, nr. 8, aug. 1977, p. 429—431.

CHIMIE ORGANICĂ

O metodă nouă pentru prepararea esterilor carboxilici. Formarea de esteri este una din reacțiile fundamentale ale chimiei organice și ca atare sînt cunoscute multe metode de sinteză. Prea puține indicații sînt date însă cu privire la sinteza esterilor carboxilici prin reacția dintre cantități echimoleculare de acizi carboxilici liberi și alcooli, cu excepția folosirii ca agenți de cuplare clorură de *p*-toluensulfonil, anhidridă trifluoracetică, esteri ai acidului polifosforic, diciclohexilcarbodiimidă și sulfat acid de grafit.

Autorii au preparat esteri ai acizilor carboxilici din cantități echimoleculare de acizi carboxilici liberi și alcooli, în condiții blînde, folosind o sare de 2-clor-sau 2-brompiridiniu care s-au dovedit a fi noi și eficace agenți de cuplare. Sînt indicate proprietățile fizice și spectrale (spectre RMN și de emisie) ale esterilor sintetizați, care au permis stabilirea structurii acestor compuși.

Otsubo, T., Mizogami, S., Osaka, N., Sakata, Y. și Misumi, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 7, iul. 1977, p. 1858—1862.

O nouă bază organică solubilă în apă. Polietilenglicolul și sorbitolul sînt folosiți în diferite preparate farmaceutice. În scopul de a găsi o metodă reproductibilă de obținere a unei baze semisolide solubile în apă,

în care medicamente pot fi încorporate uşor, fără apelarea la condiţii drastice, autorii au preparat un nou polimer solubil în apă printr-o polimerizare ulterioară de polietilenglicol (masă moleculară 200—600) şi sorbitol, în mediu apos. Sînt indicate spectrele IR pentru polietilenglicol şi sorbitol în parte, precum şi pentru produsul polimer (polietilenglicol+sorbitol). S-au urmărit timpul de solubilizare şi proprietăţile fizice ale bazei funcţie de diferite concentraţii de reactanţi şi diferite mase moleculare de polietilenglicoli. De asemenea a fost urmărit timpul de solidificare a polimerului sub influenţa diverselor adaosuri de substanţe hidrofile, hidrofobe sau insolubile în apă. După spectrul IR al reactanţilor şi cel al polimerului se deduce existenţa unei legături de hidrogen intermoleculare la 3340 cm^{-1}, precum şi a unei legături eterice C—O—C la 1100 cm^{-1}.

Mursi, N. M., Geneidi, A. S. şi Kassem, A. A., Pharm. Ind., 39, nr. 9, sept. p. 918—922.

Dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului pînă la fenol. S-a cercetat sinteza fenolului pe calea dehidrogenării catalitice a ciclohexanolului în fază gazoasă. Procesul s-a condus în mod continuu în prezenţa unui catalizator de platină, modificat prin tratare cu o soluţie 5% KOH. S-au cercetat influenţa temperaturii şi a duratei de contact asupra randamentului de selectivităţii procesului. Randamentul maxim de fenol, de peste 74%, se obţine în următoarele condiţii: temperatura 440°C; încărcarea catalizatorului 0,47 g/cm^3. h; selectivitatea procesului 91,89%.

Gajewski, F., Ogonowski, J. şi Baran, T., Przem. Chem. 56, nr. 7, iul. 1977, p. 362—363.

Sinteze de 2-fenilsulfonilaziridine. Acţiunea aminelor primare asupra sulfonelor α-bromo-α, β-etilenice, duce, în funcţie de solvent (benzen sau dimetilsulfoxid = DMSO), la sulfone α-brom-β-aminice sau la sulfonil-2-aziridine. Cu α-bromstirilfenilsulfona s-a obţinut şi o enaminolsulfonă. Adiţia N-aminonitrenei la o sulfonă α,β-etilenică poate constitui, de asemenea, o altă metodă de preparare a 2-sulfonilaziridinelor, dar cu un randament slab. Studiul spectrelor de RMN ale produselor permite precizarea stereochimiei lor.

Carlier, P., Gelas-Mialhe, Y. şi Vessière, R., Can.J. Chem., 55, nr. 17, sept. 1977, p. 3190—3201.

Efectul aloocimenului în copolimerizare radicalică a stirenului cu metacrilat de metil. Cunoscînd efectul de întîrziere a aloocimenului (2,6-dimetil-2,4,6-octatriena) în polimerizarea radicalică a stirenului şi a metacrilatului de metil, s-a studiat efectul acestui inhibitor în copolimerizarea radicalică a celor doi monomeri. Experimental s-au efectuat copolimerizările la 348°K, prin iniţiere cu peroxid de benzoil. Aloocimenul reduce viteza şi gradul de polimerizare. Viteza de reacţie scade în dependenţă de compoziţia amestecului de monomeri şi de concentraţia aloocimenului. Cînd raportul molar aloocimen/peroxid de benzoil creşte la valoarea unu, viteza iniţială de copolimerizare este aproape independentă de compoziţia amestecului de monomeri.

Riistama, K., Finn. Chem. Lett., nr. 6, iun. 1977, p. 177—182.

Studii de heterocicli. 40. Sinteza şi tautomerismul neobişnuit al unor dihidro-imidazo- şi -pirimido-/1,2-a/pirimidine. Se descriu sintezele cîtorva clorhidraţi de 7-(amino-substituit)-2,3-dihidro-5-metil-6-nitroimidazo/1,2-a/pirimidine şi de 8-(amino-substituit)-3,4-dihidro-6-metil-7-nitro-2H-pirimido/1,2-a/pirimidine. Bazele libere obţinute din aceşti compuşi prezintă un tautomerism neobişnuit. Imidazopirimidinele cu o grupă 7-(amino monosubstituit) există ca 7-(amino substituit)-1,2,3,5-tetrahidro-5-metilen-6-nitroimidazol/1,2-a/pirimidine în unele sisteme de solvenţi; cele cu un grup 7-(amino disubstituit) prezintă echilibre dependente de solvent între tautomerii 5-metil şi 1,8-dihidro-5-metilenic. Comportarea pirimidopirimidinelor urmează îndeaproape pe cea a imidazopirimidinelor analoge. Alte imidazo-/1,2-a/- şi -/1,2-c/-pirimidine au grupe metilice normale. Se dau spectrele de rmn ^1H ale unora din aceşti compuşi.

Clark, J. şi Curphey, M., Perkin Trans. I, nr. 16, 1977, p. 1855—1861.

Utilizarea NN'-izopropiliden-dipeptidelor în sinteza peptidelor. Condensarea directă a dipeptidelor cu acetonă este în general utilă pentru prepararea acizilor 2-(2,2,4-trialchil-5-oxoimidazolidin-1-il) alcanoici. Sinteze de peptide utilizînd aceste NN'-izopropiliden-dipeptide pot fi efectuate în mod convenabil cu diciclohexilcarbodiimidă; asemenea cuplări sînt lipsite de racemizare chiar în absenţa aditivilor. Deprotejarea ulterioară poate fi realizată prin hidroliză în condiţii neutrale. Bacă este necesar, NN'-izopropiliden-dipeptidele pot fi stabilizate temporar faţă de hidroliză prin conversie în derivaţii lor N-benziloxicarbonilici sau N-nitrozici.

Hardy, P. M. şi Samworth, D. J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, nr. 17, 1977, p. 1954—1960.

MEDICAMENTE

Studii fizico-chimice şi analitice asupra acetatului de halopredon. Acetatul de halopredon, numit şi topicon, care are compoziţia 17,21-bis(acetiloxi)-2-brom-6 β, 9-difluor-11β-hidroxipregna-1,1-dien-3,20-dionă, este un nou agent antiinflamatoriu de sinteză. Asupra acestui compus au fost efectuate teste pentru stabilirea structurii şi proprietăţilor lui: determinări spectroscopice (curbe de absorbţie în ultraviolet, de dicroism circular, de dispersie optică rotatorie, spectre de absorbţie în infraroşu, de rezonanţă magnetică nucleară ^1H şi ^{19}F, de masă etc.) determină prin cromatografie pe strat subţire, apoi determinări cantitative, teste cu privire la impurităţi, teste de stabilitate etc. Sînt indicate metodele aplicate în acest scop, precum şi rezultatele obţinute.

Toscano, L., Guadagnini, G. şi Grisanti, G., Arzneim.-Forsch. / Drug Res. 27 (II), nr. 9, sept. 1977, p. 1636—1641.

Sinteza şi activitatea antitusivă a derivaţilor de 3-azabiciclo[3,2,2]nonan. Derivaţii de 3-azabiciclo[3,2,2]nonan manifestă proprietăţi biologice remarcabile. În lucrare, autorii au sintetizat noi asemenea derivaţi asupra cărora au efectuat teste cu privire la activitate antitusivă. În acest scop au condensat după metoda Mannich un număr de acetofenone şi propiofenone substituite, cu clorhidrat de 3-azobiciclo[3,2,2]nonan. Unul din compuşii sintetizaţi are activitate antitusivă similară codeinei şi dextrometorfanului. Compusul 3-(3-azabiciclo[2,2,2]nonan-3-il)-4'-benziloxi-2-metil-propiofenona manifestă şi activitate antimorfinică. Cercetări efectuate au dus la concluzia că nu există corelaţie directă între activitatea antitusivă şi cea antimorfinică.

Arya, V. P., Kaul, C. L. şi Grewal, R. S., Arzneim.-Forsch. / Drug Res. 27 (II), nr. 9, sept. 1977, p. 1648—1652.

Cu privire la o sinteză nouă de fomocaină. 10. Sinteze ale unor combinaţii noi cu acţiune de anestezie locală. Produsul 4-[3-(4-fenoximetil-fenil)-propil]-morfolina (fomocaina, erbocaina) a fost introdus acum un deceniu în terapie dovedind a fi un medicament cu bună acţiune anestezică locală. Prepararea industrială a acestui medicament se face din alcool hidrocinamic şi se desfăşoară în patru etape; randamentul este 30%. Autorii, după numeroase încercări pentru realizarea unei sinteze mai simple a fomocainei, propun o reacţie Willgerodt-Kindler modificată, pornind de la 4-fenoximetil-benzonitril. Randamentul noii sinteze de fomocaină este de circa 30%, deci egal cu cel obţinut prin procedeul industrial. Avantajul metodei propuse faţă de metoda aplicată în industrie constă în evitarea etapei de clormetilare, la care rezultă şi cantităţi apreciabile de 3-(2-clormetil-fenil)-propil, greu de separat.

Oelschläger, H., Iglesias. Meier, J., Götze, G. şi Schatton, W., Arzneim.-Forsch. / Drug Res., 27 (II), nr. 9, sept. 1977, p. 1625—1628.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Formarea acizilor graşi în procesul de conversie a oxidului de carbon. S-a constatat că atît în procesul de conversie a CO la temperaturi joase, cît şi în procesul de conversie la temperaturi ridicate, în gazul de sinteză apar acizi graşi, în cantităţi care variază, în funcţie de locul de prelevare a probelor, între limite foarte largi (0,3—50 m val/l). Dintre acizii formaţi predomină acizii formic şi acetic. S-a stabilit că formarea acidului acetic are loc în zona de cataliză, la temperaturi mai scăzute, împreună cu formarea de metanol şi, în cantităţi mici, de etanol. Cantitatea de acid formic formată depinde de alcalinitatea apei din circuitul de răcire.

Kubička, R. şi Saleta, L., Chem. Prům., **27**, nr. 7, iul. 1977, p. 343—346.

LACURI ŞI VOPSELE

Cîteva aspecte cu privire la interacţiunile acid/bază. Metoda uzuală pentru a imprima polimerilor capacitatea de a putea fi dispersate în apă constă în a introduce în structura lor o cantitate mică de acizi organici (acizi carboxilici) care apoi se neutralizează cu baze organice (amine). Articolul reprezintă un studiu al fenomenelor de neutralizare care se produc la interacţiunile acid/bază. În acest scop au fost amestecate cantităţi echimoleculare de diferiţi acizi puri şi diferite baze pure şi s-au dedus proprietăţile sării rezultate. Sţa constatat că tensiunea superficială şi parametrii sării au valori mai mari decît cele ale reactanţilor. Se pare că în urma formării sării se produce şi o micşorare de volum faţă de suma volumelor reactanţilor, concomitent cu o apreciabilă degajare de căldură.

Hansen, Ch. M., Farbe Lack, **83**, iul. 1977, p. 595—598.

Studii cu ajutorul cromatografiei de gaze cu privire la comportarea acizilor monocarboxilici la fabricarea răşinilor esterice. Datorită dezvoltării cromatografiei de gaze, această metodă de analiză a devenit un auxiliar preţios la cercetarea componentelor răşinilor pentru lacuri. Studiul efectuat de autori se referă la urmărirea, prin cromatografie de gaze, a comportării acizilor mono- şi dicarboxilici la esterificarea în vederea obţinerii de răşini pentru lacuri. Răşinile alchidice au fost preparate din acizi carboxilici saturaţi şi nesaturaţi. Au fost urmăriţi în special acizii liberi în dependenţă de timpul de reacţie la obţinerea răşinilor alchidice. Pe baza observaţiilor efectuate în cursul desfăşurării reacţiilor de esterificare la prepararea răşinilor alchidice şi răşinilor epoxidice după conţinutul de acizi liberi reziduali se trag diferite concluzii cu privire la comportarea la reacţii a diferiţilor acizi carboxilici.

Knappe, E., Wenderdel, H., Miessner, N. şi Eckardt, F. J., Farbe Lack, **83**, nr. 8, aug. 1977 p. 705—711.

Terpene ca solvenţi. Terpenele sînt hidrocarburi componente ale balsamurilor şi uleiurilor eterice. Fac parte din categoria solvenţilor nepolari şi sînt dizolvanţi importanţi ai răşinilor naturale şi sintetice, ai cerurilor şi grăsimilor. Ca atare, se utilizează mai ales în industria de lacuri, ca solvenţi şi ca diluanţi pentru nitrolacuri, dar îşi găsesc utilizări şi pentru preparatele cosmetice. În articol sînt date caracteristicile chimice şi fizice ale terpenelor în general şi ale principalilor solvenţi comerciali pe bază de terpene, în particular. Se indică de asemenea, capacitatea de dizolvare a unor uleiuri terpenice pentru ceruri şi răşini şi se fac consideraţii cu privire la acţiunea fiziologică a terpenelor.

Kunzmann, Th., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **103**, nr. 16, oct. 1977, p. 470—471.

Folosirea efectelor electrostatice în procesele de acoperire. Procedeele electrostatice permit atingerea unor efecte de direcţionare şi mai ales de învăluire mult mai bune la aplicarea materialelor de acoperire (lacuri, pulberi, flocoane) decît pulverizarea numai sub presiune. Dezvoltarea aparaturii a dus la elaborarea unor organe de pulverizare speciale, cum sînt sistemele cu clopote şi cu discuri, precum şi la modificarea pistoalelor de pulverizat convenţionale, în sensul realizării încărcării electrostatice după principiul corona, inductiv sau de triboelectricitate. Materialul de acoperire trebuie să posede de asemenea anumite caracteristici speciale legate de conductibilitatea electrică pentru a putea fi prelucrat electrostatic, dar în scopul acesta se pretează la fel de bine lacurile lichide ca şi pulberile. Perfect stăpînite sînt riscurile care apar la utilizarea tensiunilor ridicate în instalaţiile de acoperire electrostatică.

Zorll, U., Adhäsion, **21**, nr. 9, sept. 1977, p. 238—243.

PETROCHIMIE

Fabricarea 1,4-butandiolului. Noul termoplastic polibutilentereftalat a determinat creşterea interesului pentru 1,4-butandiol, unul dintre comonomeri. Procesele standard se bazează pe acetilenă, prin reacţie Reppe. Însă, recent, s-au dezvoltat procese mai eficiente care pornesc de la anhidrida maleică (Mitsubishi Chemical), de la propenă (General Electric), de la butadienă (Mitsubishi Chemical Industries). Sînt descrise etapele fiecărui proces, iar pe baza datelor din literatura de specialitate s-a efectuat o comparaţie economică pentru instalaţii de 30 000 t 1,4-butandiol/an. Cel mai scăzut cost de fabricaţie îl oferă procesul bazat pe butadienă, urmat de procesul care porneşte de la propenă.

Brownstein, A. şi List, H. L., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 9, sept. 1977, p. 159—162.

Despre separarea hidrocarburilor din fracţiunea tehnică C_4. Fracţiunea tehnică C_4, din care s-a îndepărtat butadiena şi care rezultă în special la piroliza benzinei, este deocamdată insuficient valorificată. În prima parte a articolului se trec în revistă diferitele posibilităţi de valorificare chimică a hidrocarburilor din această fracţiune C_4 şi se accentuează importanţa separării între ele a acestor hidrocarburi. Căile de separare a hidrocarburilor C_4 se discută, avîndu-se în vedere în deosebi poziţia centrală a perechii izobutenă-butenă-(1). Se discută pe scurt reacţiile chimice care pot sta la baza unor asemenea separări şi se tratează mai amănunţit metodele de separare fizico-chimice, cu scoaterea în relief a procedeelor de adsorbţie. Metodele de separare adsorbtive, care folosesc A-zeolite, permit chiar la ora actuală o separare foarte eficace şi simplă din punct de vedere tehnic a *n*-butenelor şi a *n*-butanului de izobutenă/izobutan. Este de aşteptat ca metodele de separare adsorbtive, pe bază de site moleculare, să înlocuiască pe viitor actualele procedee combinate de rectificare, extracţie şi distilare extractivă pentru obţinerea hidrocarburilor individuale din fracţiunea C_4.

Schöllner, R., Platzdasch, K. i Ulber, G., Z. Chem., (Leipzig) **17**, nr. 9, sept. 1977, p. 321—331.

Desulfurarea reziduurilor petroliere, după un an de la aplicarea industrială. Prima instalaţie pentru desulfurarea reziduurilor petroliere a fost pusă în funcţiune de Maruzen Oil Co. la Chiba în Japonia, cu mai mult de un an în urmă, sub denumirea de Unicracking/HDS. După 11 zile de la pornire, toate performanţele garantate au fost atinse, mai puţin viaţa catalizatorului, dificultate rezolvată în următoarele 10 săptămîni. Instalaţia a prelucrat 15 reziduuri diferite, care au avut între 1,8 şi 3,4% g sulf; produsul desulfurat conţinea între 0,14 şi 0,30% g sulf. Este descrisă schema procedeului şi se menţionează unele date de operare tehnologică. În continuare sînt descrise rezultatele obţinute pe o instalaţie pilot care urmăreşte determinarea performanţelor diferiţilor catalizatori în hidrodesulfurarea a 14 reziduuri de distilare atmosferică, al căror conţinut în sulf variază între 5 şi 1,5% g, conţinut de metale între 260 şi 4 p.p.m. şi cocs Conradson între 15,6 şi 3,7%. Aceste trei caracteristici ale materiei prime determină cinetica desulfurării şi viaţa catalizatorului. Pentru fiecare caz s-au determinat experimental corelaţiile între presiune, temperatură şi volumul necesar de catalizator pentru atingerea diferitelor

etape de desulfurare. Rezultatele au fost corelate cu proprietăţile reziduurilor şi apoi folosite pentru dezvoltarea modelului cinetic al procesului Unicracking/HDS, care permite stabilirea condiţiilor de operare necesare atingerii unui anumit grad de desulfurare. Sînt prezentate datele care au condus la calculul costului de fabricaţie pentru desulfurarea unui petrol brut de la Nord Slope.

Young, B. L. şi Richardson, R. L., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 103—108.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografia de lichide sub presiune înaltă. Cromatografia de lichide sub presiune înaltă a devenit o metodă de analiză curentă în cercetarea uleiurilor minerale. În articol, autorul indică posibilităţile aparative şi limitele aplicării acestei metode. Cu multe amănunte este descrisă aparatura (pompe, luarea probelor, coloana de separare, dedectorii) precum şi caracterizarea şi încercarea coloanelor de separare. În continuare sînt discutate sistemele de separare în cromatografia de lichide sub presiune înaltă: cromatografia de adsorbţie, cromatografia de repartiţie, cromatografia prin schimb ionic, cromatografia prin excludere. În final se arată aplicaţiile cromatografiei de lichide sub presiune înaltă la probleme din domeniul analiticii ţiţeiului şi cel a cărbunilor.

Engelhardt, H., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, 30, nr. 9, sept. 1977, p. 405—411.

Determinarea termogravimetrică a materiilor prime şi a produselor intermediare din industria cosmetică. Se dau principalele caracteristici ale derivatografului folosit pentru cercetările termogravimetrice întreprinse. S-au preparat mai mulţi complecşi ai compuşilor aminici, utilizînd eteropoliacizi. Compuşii aminici cercetaţi sînt materii prime şi intermediari pentru preparate cosmetice. Pe baza rezultatelor cercetărilor s-au stabilit formulele complecşilor formaţi, examinîndu-se şi posibilităţile de folosire a lor în scopuri analitice. Unii din complecşi conţin apă de cristalizare, care este cedată pînă la temperatura de 200°C. Complecşii precipită cantitativ şi filtrează uşor. Cu ajutorul derivatogramelor este posibilă determinarea apei reziduale, precum şi a conţinutului de baze al complexului. După cedarea apei, unii complecşi rămîn neschimbaţi într-un anumit domeniu de temperatură, putînd fi astfel utili pentru determinări analitice. Descompunerea are loc de cele mai multe ori pînă la 600°C, în unele cazuri la temperaturi mai ridicate. Complecşii studiaţi au fost ai următoarelor substanţe: *m*-nitranilină, *p*-nitranilină, complexul *o*-fenilendiaminic al acidului fosfowolframic, *m*-fenilendiamină, *p*-fenilendiamină, morfolină, trietanolamină, metilchinolină, izobutilchinolină, antranilat de metil, indol. S-au preparat şi cercetat şi complecşi ternari ai α-α-diaminopiridinei şi ai indolului.

Lorant, B., Kosmetik. Aerosole, 50, nr. 14, sept. 1977, p. 393—396, anexă la Seifen-Ole-Fette-Wachse, 103, nr. 14, sept. 1977.

APE REZIDUALE. POLUARE

Studiul descompunerii aminelor aromatice din apele reziduale cu ajutorul ozonului. S-a cercetat acţiunea ozonului asupra procesului de descompunere a aminelor aromatice conţinute în apele reziduale alcaline, diluate, din industria organică. În cercetări s-au folosit soluţii apoase alcaline cu un conţinut de 10^{-2} mol/l amine (cu excepţia anilinei, al cărei conţinut iniţial, datorită solubilităţii scăzute, era de $0{,}25 \cdot 10^{-2}$ mol./l). S-au stabilit condiţiile optime de ozonizare, în care compuşii cercetaţi sînt total distruşi, obţinîndu-se produse de descompunere lipsite de nocivitate biologică.

Glabisz, U. şi Tomaszewska, M., Przem. Chem., 56, nr. 8, aug. 1977, p. 426—428.

Decontaminarea cu ajutorul radiaţiilor ultraviolete a suprafeţelor contaminate cu 2,3,7,8-tetraclordibenzodioxină. Contaminarea cu TCDD (2,3,7,8-tetraclordibenzodioxină), cunoscut sub numele de dioxină, a suprafeţelor de la Seveso (Milano) a excitat interesul multor cercetători care au sugerat o varietate de procedee pentru decontaminarea suprafeţelor poluate. Ţinînd seamă de marea stabilitate a dioxinei reacţia de fotodescompunere poate constitui un mijloc de distrugere a compusului diferit de cel al distrugerii termice.

Mergînd pe această idee, autorii au decontaminat suprafeţe de diferite materiale conţinînd TCDD stropindu-le mai întîi cu un amestec de xilen şi oleat de etil şi apoi expunîndu-le acţiunii radiaţiilor ultraviolete. S-a constatat că descompunerea dioxinei depinde de diferiţi factori: intensitatea radiaţiilor ultraviolete, durata iradierii, natura şi starea fizică a materialelor şi temperatura.

Experienţe efectuate pe terenul contaminat de la Seveso au dat rezultate satisfăcătoare, în concordanţă cu cele obţinute la experienţele efectuate în laborator.

Allegrini, I., Bertoni, G., Brocco, D., Liberti, A. şi Possanzini M., Chim. Ind. (Milano), 59, nr. 8, aug. 1977, p. 541—544.

DIVERSE

Acoperiri ceramice în scopuri tehnice. Sub aspectul procedeului de obţinere şi al caracteristicilor acoperirii realizate se deosebesc: acoperiri de email, materiale ceramice aplicate prin pulverizare la temperaturi ridicate, materiale înalt refractare depuse pe cale chimică, materiale pentru reflectarea şi distribuirea căldurii şi materiale termoizolatoare. Pe scheletul acestei clasificări, articolul trece în revistă procedeele de obţinere a acoperirilor ceramice, şi anume: topirea/sinterizarea (imersare, pulverizare, turnare, aplicarea cu spatula), pulverizarea la cald (pulverizarea în flacără, pulverizarea în plasmă şi în amestec detonant), separarea chimică (separarea din faza de vapori, cementarea procedeul în pat fluidizat, procedeul electrolitic) şi aderarea chimică (imersare, pulverizare, aplicarea cu spatula), tipurile de acoperiri, suportul ce poate fi folosit (metale, materiale ceramice, beton), scopul urmărit (protejare, izolare, scopuri decorative, termoizolare) şi domeniile de utilizare (obiecte menajere şi sanitare, aparatură chimică şi farmaceutică, aeronautică, vehicule cosmice, duze de rachete, ventile, piese de turbine, cilindri, piese de motoare, recipienţi pentru carburanţi etc.).

Baier, A., Adhäsion, 21, nr. 9, sept. 1977, p. 254—257.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

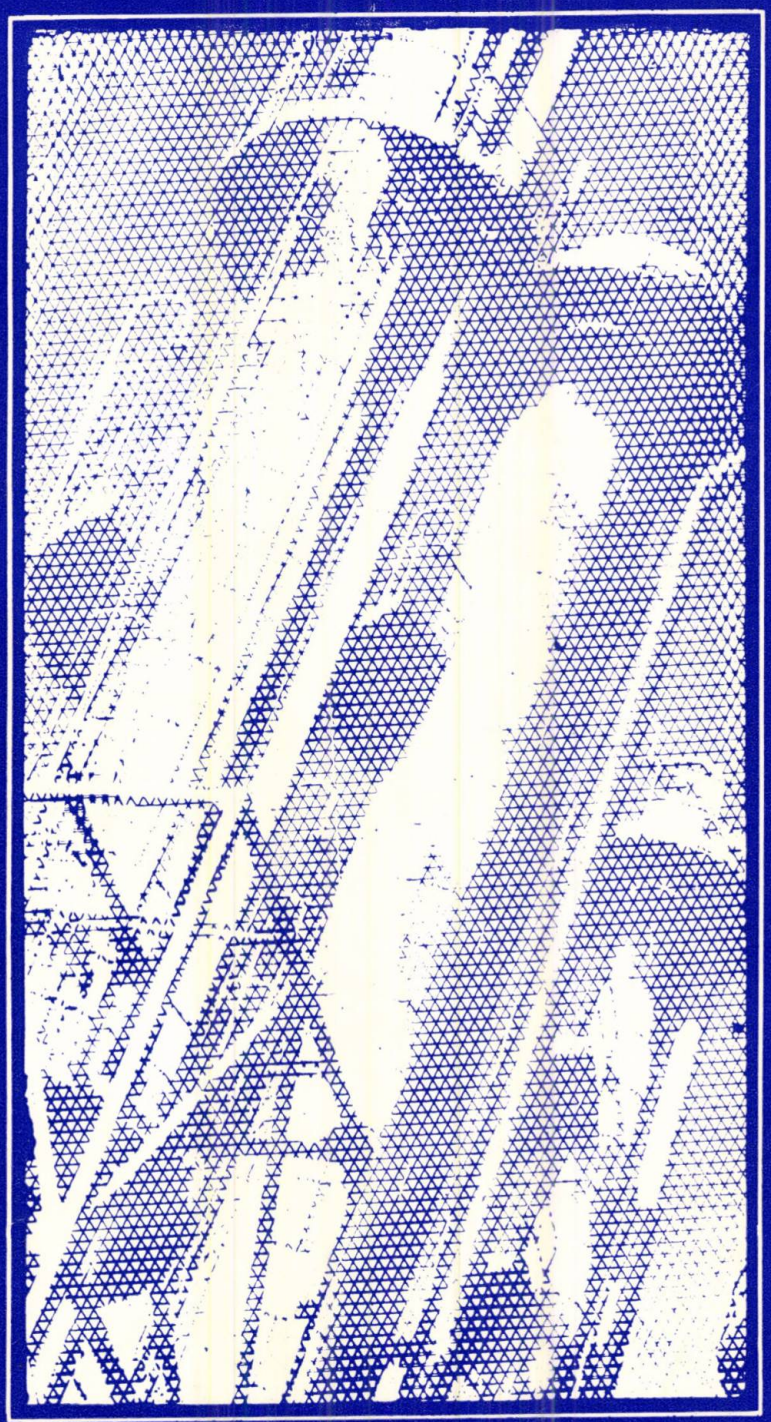
THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

SECOND EDITION

Bucharest-ROMANIA • May 4–12, 1978

1978 JUN 5

GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature

- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus

- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides)
- Pharmaceuticals, dental material

- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry
- Plastic articles for industrial use and consumer goods, rubber articles, tyres
- Cosmetics and perfumery, soaps
- Oils, lubricants, paraffin, ceresine
- Photographic materials, packings for chemicals

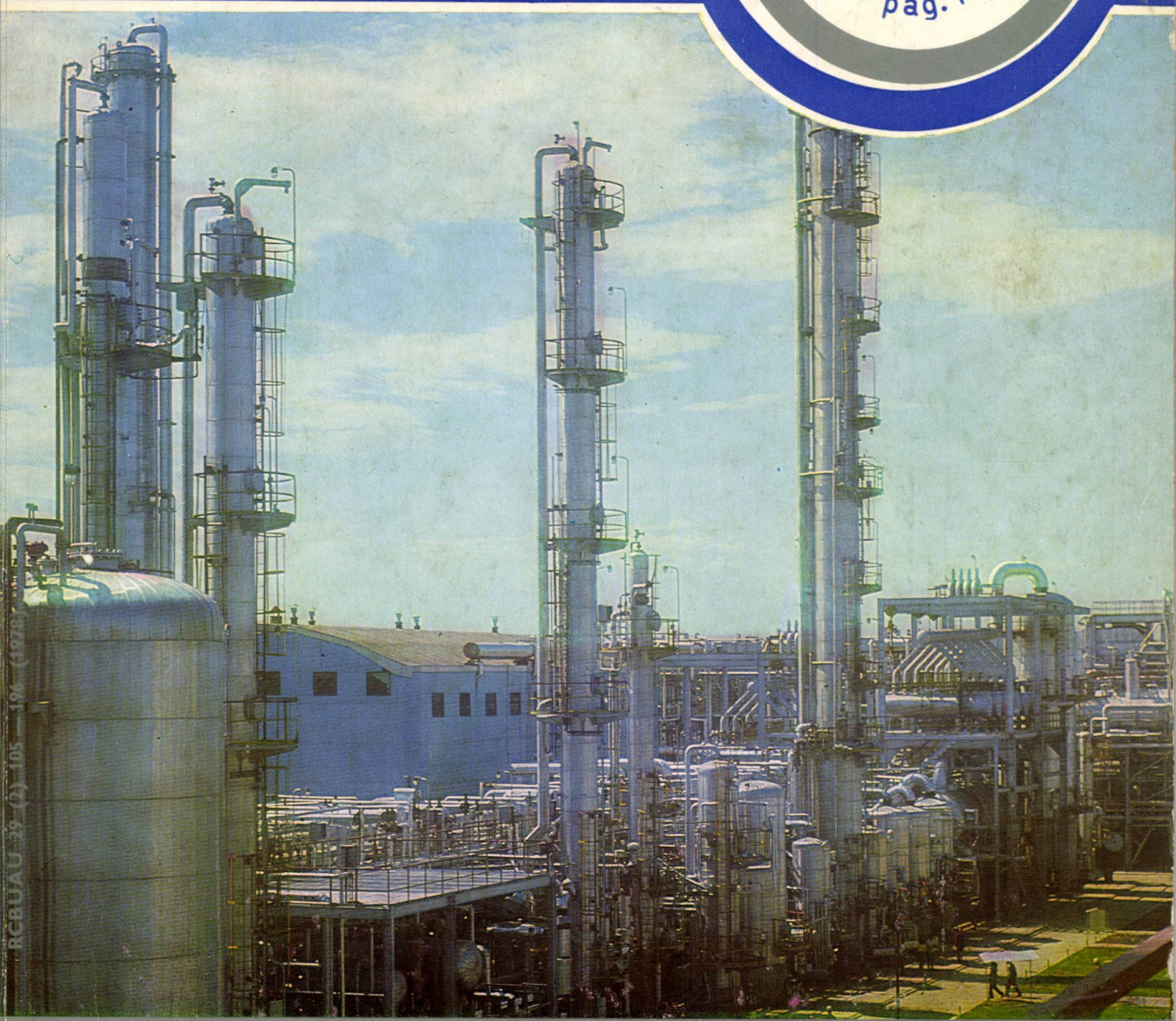
E 1146

revista de chimie

REFERATIVA

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

februarie 1978
2
vol. 29 • pag. 105–196



★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

ROMANIAN SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

MELANA® polyacryle fibres

RELON® polyamide fibres and yarns

TEROM® polyester fibres and yarns

DUNATEX PP® polypropylene fibres

Exporter: DANUBIANA
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ — R
P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ — R • Bucharest — ROMANIA

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

februarie 1978 • 2 • vol. 29 • pag. 105–196

S. TURCU, M. CÎRSTEA, E. CHIVULESCU şi E. DRĂGUŞIN

Studiul descompunerii termice a unor 4,6-bis-alchilamino-s-triazine-2-substituite 109

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, C. BORNAZ, M. GH. SPIRIDON şi D. ZĂVOIANU

Structura şi reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili α-, β-nesaturaţi derivaţi de la benzilidennaftilacetonitril 114

N. I. IONESCU, D. POPESCU şi R. SCHUSTER

Căldura de adsorbţie a apei, acetonei şi a unor alcooli inferiori pe ftalocianine 117

P. BALTĂ şi D. RADU

Estimarea teoretică a influenţei distribuţiei polimerilor asupra proprietăţilor sticlelor silicatice 120

E. CĂŢOIU

Metode de caracterizare a oxizilor metalici policristalini 125

F. DANEŞ, M. FILIPESCU şi L. FILIPESCU

Program de calcul pentru determinarea parametrilor izotermci de solubilitate în sistemul apă – două săruri cu ion comun 130

I. BALASANIAN şi C. CALISTRU

Determinarea regimului adiabatic optim în procesul de oxidare catalitică a SO_2 folosind medoa diferenţială 135

AL. WOINAROSCHY

Opitimzarea proceselor de rectificare discontinuă 141

VS. RADCENCO şi AL. DOBROVICESCU

Consideraţii privind un nou mod de reprezentare, energetic – exergetic, al bilanţului ciclului pompei termice cu comprimare de vapori. I 148

V. I. POP şi Ş. I. IONESCU-HOMORÎCEANU

Utilizarea unor schimbători de ioni pentru epurarea apelor reziduale cu conţinut de acizi sulfonici 153

M. NICOLA, M. CONSTANTINESCU şi T. BADEA

Comportarea anodică a aluminiului în soluţii de CH_3OH cu H_2SO_4 156

GR. POPA şi R. NUŢESCU

Studiul spectrofotometric al reacţiei Sn (IV) cu Astrazon rosa FG, Astrazon rot 6B şi Astrazon violet TBRL 159

I. I. PANOVICI, C. MANOLIU şi C. LITEANU

Dozarea anhidridei maleice în anhidrida polibutilensuccinică prin spectrometrie în IR 162

T. CONSTANTINESCU, ŞT. ENACHE şi R. VASILIEV

Identificarea prin cromatografie pe strat subţire a unor medicamente 1,4-benzodiazepinice 166

M. RENERT, V. POPESCU, I. POPESCU, şi I. OLTEANU

Studiul zonelor de concentrare a eforturilor unitare ale recipientelor sub presiune, folosind metoda tensometriei electrorezistive 169

SCURTE COMUNICĂRI

S. GOCAN şi M. BRĂNICI

Studiu privind comportarea silicagelului RCP la analiza produselor petroliere albe pe clase de hidrocarburi 175

T. HODIŞAN, C. MĂRUŢOIU şi Z. BRENDEA

Metodă cromatografică pentru determinarea metilmonocloracetamidei 176

● Noutăţi pe meridiane 177 ● Recenzii 113, 152, 165, 174, 183, 184 ● Documentare 185
● Brevete 134, 168

COPERTA : Combinatul petrochimic, Piteşti. Vedere parţială

CONTENTS

S. TURCU, M. CÎRSTEA, E. CHIVULESCU, E. DRĂGUŞIN

Study on thermal decomposition of a few substituted 4.6-bis-alkylamino-*s*-triazine-2 109

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, C. BORNAZ, M. GH. SPIRIDON, D. ZĂVOIANU

Structure and reactivity of Nitriles. The combustion heat and formation of α-β-unsaturated nitriles from benzyliden-naphtylacetonitrile 114

N. I. IONESCU, D. POPESCU, R. SCHUSTER

Adsorption heat of water, acetone, and inferior alcohols by phtalocyanines 117

P. BALTĂ, D. RADU

Theoretical estimation of the influence exercised by polymer distribution on the properties of silicate glass 120

E. CĂŢOIU

Methods for characterizing polycrystalline metallic oxides 125

F. DANEŞ, N. FILIPESCU, L. FILIPESCU

Computation programme for determining isothermal solubility parameters part of the system water — two salts with a common ion 130

I. BALASANIAN, C. CALISTRU

Determination of the optimal adiabatic regime in the catalytic oxidation process of SO_2 by using the differential method 135

AL. WOINAROSCHY

Optimization of discontinuous rectification processes 141

VS. RADCENCO, AL. DOBROVICESCU

Considerations on a new energetic-exergetic representation of the cycle balance-sheet of the therma pump with compressed vapour. I 148

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORÎCEANU

Use of some ion exchangers for eliminating of the rezidual water with content of sulphonic acids 153

M. NICOLA, M. CONSTANTINESCU, T. BADEA

Anodic behaviour of aluminium in CH_3OH with H_2SO_4 solutions 156

GR. POPA, R. NUŢESCU

Spectrophotometric study of Sn (IV) reaction by Astrazon rosa FG, Astrazon rot 6B and Astrazon violet TBRL 159

I. I. PANOVICI, C. MANOLIU, C. LITEANU

Dosing of maleic anhydride in polybutylensuccinic anhydride by IR spectrometry 162

T. CONSTANTINESCU, ST. ENACHE, R. VASILIEV

Identification by chromatography on thin layer of 1.4-benzodiazepinic medical drugs 166

M. RENERT, V. POPESCU, I. POPESCU, I. OLTEANU

Study on concentration areas of single efforts by containers under pressure, by virtue of the electro-resistive tensometric method 169

BRIEF REPORTS

S. GOCAN, M. BRĂNICI

Study on RCP silicagel in the analysis of white oil products on hydrocarbon classes 175

T. HODIŞAN, C. MĂRUŢOIU, Z. BRENDEA

Chromatographic method for determining methyl-monochloracetamide 176

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România
COVER: The Piteşti Petrochemical Combine. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

С. ТУРКУ, М. КЫРСТЯ, Е. КИВУЛЕСКУ, Е. ДРЭГУШИН

Исследование термического разложения некоторых 2-замещенных 4,6-бис-алкиламино-*s*-триазинов 109

И. ЧОКЭЗАНУ, В. ДОГАРУ, К. БОРНАЗ, М. Г. СПИРИДОН, Д. ЗЭВОЯНУ

Строение и реактивность нитрилов. О теплоте сгорания и образования некоторых α-,β -ненасыщенных нитрилов, производных бензилиденнафтилацетонитрила 114

Н. И. ИОНЕСКУ, Д. ПОПЕСКУ, Р. ШУСТЕР

Теплоты адсорбции воды, ацетона и некоторых безвредных спиртов на фталоцианин 117

П. БАЛТЭ, Д. РАДУ

Теоретическая оценка влияния распределения полимеров на свойства силикатных стекол 120

Е. КЭЦОЮ

Методы характеристики поликристаллических окисей металлов 125

Ф. ДАНЕШ, М. ФИЛИПЕСКУ, Л. ФИЛИПЕСКУ

Вычислительная программа для определения изотермических параметров растворимости в системе вода-две слои с общим ионом 130

И. БАЛАСАНЬЯН, К. КАЛИСТРУ

Определение оптимального адиабатического режима в процессе каталитического окисления SO_2 с применением дифференциального метода 135

АЛ. ВОЙНАРОСКИ

Оптимизация процессов периодической ректификации 141

ВС. РАДЧЕНКО, АЛ. ДОБРОВИЧЕСКУ

Относительно нового энергетико-эксергетического способа представления баланса цикла термического насоса со сжатием паров. I 148

В. И. ПОП, С. И. ИОНЕСКУ-ХОМОРИЧАНУ

Применение ионообменных смол для удаления сточных вод содержанием сулфоновых кислот 153

М. НИКОЛА, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Т. БАДЯ

Анодное поведение алюминия в растворах CH_3OH и H_2SO_4 и серной кислот. 156

ГР. ПОПА, Р. НУЦЕСКУ

Спектрофотометрическое исследование реакции Sn (IV) с Астразон роза FG, Астразон рот 6B и Астразон виолет TBRRL 159

И. И. ПАНОВИЧ, К. МАНОЛИУ, К. ЛИТЯНУ

Определение малеинового ангидрида в полибутиленянтарном ангидриде с помощью ИР-спектрометрии. 162

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, ШТ. ЕНАКЕ, Р. ВАСИЛЬЕВ

Идентификация тонкослойной хроматографией некоторых 1,4-бензодиазепиновых медикаментов 166

М. РЕНЕРТ, В. ПОПЕСКУ, И. ПОПЕСКУ, И. ОЛТЯНУ

Изучение зон концентрирования единичных усилий в приёмниках под давлением, применяя метод электрорезистивной тенсиометрии 169

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. ГОКАН, М. БРЭНИЧ

Изучение поведения силикагеля RCP при анализе белых нефтяных продуктов по классам углеводородов 175

Т. ХОДИШАН, К. МЭРУЦОЮ, З. БРЕНДЯ

Хроматографический метод определения метил-монохлорацетамида 176

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,
ОБЛОЖКА: Нефтехимический комбинат в Питешть. Деталь

INHALT

S. TURCU, M. CÎRSTEA, E. CHIVULESCU, E. DRĂGUȘIN

Untersuchung der thermischen Zersetzung einiger 4,6-bis substituierten Alkylamin-s-Triazine-2 109

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, C. BORNAZ, M. GH. SPIRIDON, D. ZĂVOIANU

Gefüge und Reaktivität der Nitrile. Die Heiz-und Bildungswärme einiger ungesättigten α-,β-Nitrile, Derivate des Benzylidennaphthylazetonitrils 114

N. I. IONESCU, D. POPESCU, R. SCHUSTER

Absorbtionswärme des Wassers, des Azetons und einiger minderwertigen Alkohole auf Phthalozyanine 117

P. BALTĂ, D. RADU

Theoretische Einschätzung des Einflusses der Polymerverteilung auf die Eigenschaften der Silikatgläser 120

E. CĂȚOIU

Kennzeichnungsverfahren der polykristallinischen metallischen Oxyde 125

F. DANEȘ, M. FILIPESCU, L. FILIPESCU

Rechnungsprogramm zur Bestimmung der Parameter der Solubilitätsisotherme im System Wasser – Doppelsalze mit gemeinsamen, Ion 130

I. BALASANIAN, C. CALISTRU

Bestimmung des adiabatischen optimalen Zustands im katalytischen Oxydationaprozess des SO_2 durch das Differentialverfahren 135

AL. WOINAROSCHY

Optimisierung des Prozesses der discontinuierlichen Rektifizierung 141

VS. RADCENCO, AL. DOBROVICESCU

Erwägungen in bezug auf eine neue energetisch-exergetische Darstellung der Bilanz des Zyklus der thermischen Pumpe mit Dampfverdichtung. I 148

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORÎCEANU

Verwendung einiger Ionenaustauscher für die Abscheidung der Abwässern mit Sulphonsäuregehalt 153

M. NICOLA, M. CONSTANTINESCU, T. BADEA

Anodisches Verhalten des Aluminiums in CH_3OH mit H_2SO_4-Lösungen 156

GR. POPA, R. NUȚESCU

Spektrofotometrische Untersuchung der Reaktion Sn(1V) mit Astrazon Rosa FG, Astrazon Rot 6B und Astrazon Violet TBRL 159

I. I. PANOVICI, C. MANOLIU, C. LITEANU

Bestimmung des Maleinanhydrids in polybuthylensuccinischen Anhydrid durch IR-Spektrometrie 162

T. CONSTANTINESCU, ȘT. ENACHE, R. VASILIEV

Kennung einiger, 1,4-benzdiazepinischen Arzneimittel durch Dünnschichtchromatographie 166

M. RENERT, V. POPESCU, I. POPESCU, I. OLTEANU

Untersuchung der Konzentrationszonen einheitlicher Belastungen der Druckbehälter durch das elektroresistive Tensometrieverfahren 169

KURZREFERATE

S. GOCAN, M. BRĂNICI

Untersuchung des Verhaltens des RCP-Silikagels bei der Analyse der weisser Erdölprodukte auf Kohlenwasser-Klasse 175

T. HODIȘAN, C. MĂRUȚOIU, Z. BRENDEA

Chromatographisches Verfahren für die Bestimmung des Methylmonochlorazetamids 176

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

TITELBILD: Petrochemisches Kombinat, Pitești. Teilansicht

SOMMAIRE

S. TURCU, M. CÎRSTEA, E. CHIVULESCU, E. DRĂGUȘIN

Etude de la décomposition thermique de certaines, 4,6-bis-alkylamino-s-triazines-2-substituées 109

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, C. BORNAZ, M. GH. SPIRIDON, D. ZĂVOIANU

Structure et réactivité des nitriles. Considérations sur la chaleur de combustion et de formation de certains nitriles α-, β-non-saturés dérivés du benzylidène-naphtylacétonitrile 114

N. I. IONESCU, D. POPESCU, R. SCHUSTER

Chaleur d'adsorption de l'eau, de l'acétone et de certains alcools inférieurs sur les phtalocyanines 117

P. BALTĂ, D. RADU

Estimation théorique de l'influence exercée par la distribution des polymères sur les propriétés des verres silicates 120

E. CĂȚOIU

Méthodes de caractérisation des oxydes métalliques polycristallins 125

F. DANEȘ, M. FILIPESCU, L. FILIPESCU

Programme de calcul pour déterminer les paramètres de l'isotherme de solubilité dans le système eau – deux sels à ion commun 130

I. BALASANIAN, C. CALISTRU

Détermination du régime adiabatique optimal dans le processus d'oxydation catalytique du SO_2 en utilisant la méthode différentielle 135

AL. WOINAROSCHY

Optimisation des processus de rectification discontinue 141

VS. RADCENCO, AL. DOBROVICESCU

Considérations concernant un nouveau mode de représentation énergétique – exérgétique du bilan du cycle de la pompe thermique à compression de vapeurs. I 148

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORÎCEANU

Utilisation des échangeurs d'ions pour éliminer des eaux résiduaires contenant d'acides sulfoniques 153

M. NICOLA, M. CONSTANTINESCU, T. BADEA

Comportement anodique de l'aluminium dans des solutions de CH_3OH avec H_2SO_4 156

GR. POPA, R. NUȚESCU

Etude spectrophotométrique de la réaction Sn(IV) avec Astrazon rosa FG, Astrazon rot 6B et Astrazon violet TBRL 159

I. I. PANOVICI, C. MANOLIU, C. LITEANU

Dosage de l'anhydride maléique dans l'anhydride polybutylènesuccinique en utilisant la spectrométrie en infra rouge 162

T. CONSTANTINESCU, ȘT. ENACHE, R. VASILIEV

Identification par chromatographie en couche mince de certains médicaments 1,4-benzodiazépiniques 166

M. RENERT, V. POPESCU, I. POPESCU, I. OLTEANU

Etude des zones de concentration des efforts unitaires des récipients sous pression, en utilisant la méthode tensométrique électro-résistive 169

BRÈVES COMMUNICATIONS

S. GOCAN, M. BRĂNICI

Etude concernant le comportement du gel de silice RCP lors de l'analyse des produits pétroliers blancs par classes d'hydrocarbures 175

T. HODIȘAN, C. MĂRUȚOIU, Z. BRENDEA

Méthode chromatographique pour déterminer la méthyl-monochlor-acétamide 176

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Pétrochimique de Pitești. Vue partiel

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile, industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFFRITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

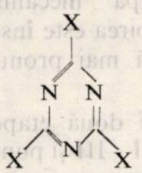
SONIA TURCU
MARIA CÎRSTEA
ELENA CHIVULESCU
ELENA DRĂGUȘIN

Studiu descompunerii termice a unor 4, 6-bis-alchilamino-*s*-triazine-2-substituite

D. C. 66.092:547.873

The authors investigate the thermal degradation and the estimation of the kinetic parameters for the *s*-triazine derivatives by means of thermogravimetric differential thermal derivative methods and pyrolysis gas chromatographic data for those products, or others, analogous in structure. A number of considerations are reached on the mechanism of the degradation reaction.

În ultimele două decenii, produsele bazate pe sisteme *s*-triazinice au cîștigat o importanță deosebită în industria coloranților, a pesticidelor, a macromoleculelor și a medicamentelor de sinteză. Se constată, în special, lărgirea gamei și a tonajului de substanțe cu acțiune pesticidă, cu preponderență a erbicidelor *s*-triazinice de tipul:



unde, X = Hlg, OR, NR_2, CN etc.
R = H, alchil, aril.

Despre posibilitățile de obținere și domeniile de utilizare a acestor substanțe există o literatură bogată în special de brevete. Se cunosc, însă, mai puține lucrări care dau informații despre cinetica și mecanismul reacțiilor în această clasă de compuși.

Analiza descompunerii termice a unor *s*-triazine cu largă utilizare, prezentată în această lucrare, are în vedere atît importanța teoretică a unui asemenea studiu, cît și folosirea rezultatelor experimentale în procesele de sinteză și prelucrare, unde intervin temperaturi ridicate.

Datele privind cinetica și mecanismul descompunerii termice a *s*-triazinelor menționate s-au obținut prin interpretarea rezultatelor DTA, DTG și TG. Informații ajutătoare s-au obținut din piroliza gaz-cromatografică a *s*-triazinelor studiate.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE 4,6-BIS-ALCHILAMINO-*s*-TRIAZINELOR-2-SUBSTITUITE

Nr. comb.	Denumire chimică	Denumire tehnică	Masă mol., g/mol	Punct de topire t, °C
I	2-Clor-4,6-bis-etil-amino-*s*-triazină	Simazin	201,66	225—227
II	2-Clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazină	Atrazin	215,69	173—174
III	2-Clor-4,6-bis-izopropil-amino-*s*-triazină	Propazin	229,71	212—214
IV	2-Metoxi-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-s-triazină	—	225,08	110—111
V	2-Metiltio-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazină	Prometrin	241,35	118—120
VI	2-Hidroxi-4,6-bis-etilamino-*s*-triazină	Hidroxi-simazin	183,16	—
VII	2-Hidroxi-4-etil-amino-6-izopropil-amino-*s*-triazină	Hidroxi-atrazin	197,18	—
VIII	2-Hidroxi-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazină	Hidroxi-propazin	211,21	—

Partea experimentală

Pentru studiul DTA, DTG și TG s-au folosit opt *s*-triazine substituite (tabelul 1), cu puritatea cuprinsă între 98,5 și 99,5.

Curbele termogravimetrice derivate (DTG), termice-diferențiale (DTA) au fost înregistrate simultan pe o termobalanță Mettler 810 prevăzută cu un termocuplu din Pt — PtRh 10%. Analizele s-au efectuat în atmosferă de aer static, cu o viteză de încălzire de 4°C/min, cantitatea probei solide luate în lucru fiind de circa 50 mg. Ca material de referință s-a folosit alumină calcinată.

Calculul energiilor de activare și al altor parametri cinetici s-a efectuat după metode cunoscute în analiza termică [1].

Piroliza gaz-cromatografică a acestor substanțe, la temperaturi de circa 250°C s-a făcut pe un cromatograf tip Carlo-Erba GT 200. Coloana cromatografică este confecționată din tub de cupru cu diame-

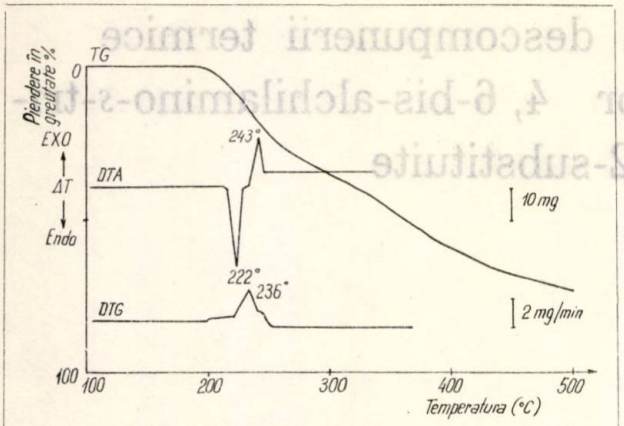


Fig. 1. Curbele TG, DTA şi DTG ale 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazinei

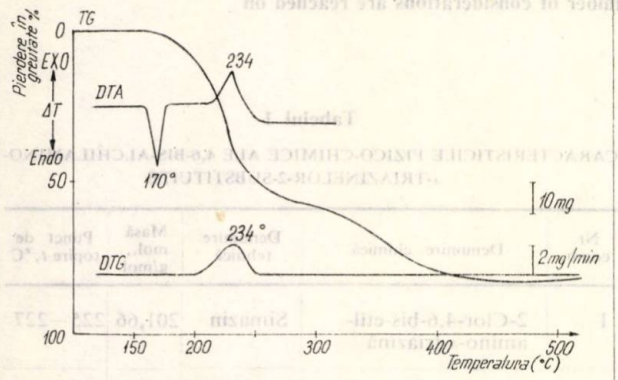


Fig. 2. Curbele TG, DTA şi DTG ale 2-clor-4-etil-amino-6-izopropilamino-*s*-triazinei

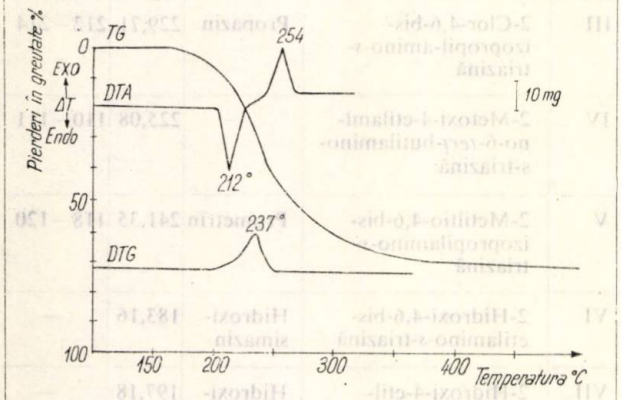


Fig. 3. Curbele TG, DTA şi DTG ale 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazinei

trul interior de 4 mm şi lungimea de 8 m, este umplută cu Chromosorb P, 60—80 mesh, şi impregnată cu Squalan 15%, ca fază staţionară. Temperatura în camera termostatată este de 30°C. Detectorul este cu flacără de ionizare, iar unitatea de piroliză este formată dintr-un filament (10 spire) din Cr—Ni, încălzit electric şi introdus într-un cuptor, în punctul de injectare al probei. Drept gaz purtător se foloseşte azot cu un debit de 40 ml/min.

Temperatura filamentului este stabilită cu ajutorul sărurilor anorganice. Durata pirolizei este de 10 s.

Rezultate şi discuţii

Analiza curbelor DTA, TG şi DTG pentru *s*-triazinele substituite I—VIII permite interpretarea diferenţiată, pe grupe de substanţe, important pentru fiecare grupă fiind natura substituentului din poziţia 2 a *s*-triazinei.

Astfel, se constată că derivaţii 2-clor-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinici, I—III, au o comportare asemănătoare, cu descompunere termică în două etape şi punct de inflexiune în jur de 250°C. În intervalul de temperatură 150—250°C se observă atît efecte endoterme, cît şi exoterme (fig. 1—3). Picurile pronunţate la 222, 170 şi, respectiv, 212°C corespund topirii substanţelor I—III. Acestea sînt urmate de efecte exoterme la 243, 234 şi, respectiv, 254°C, datorate fenomenului de dezalchilare, după mecanismul etapei I. La acest tip de compuşi, topirea este însoţită de o uşoară descompunere, sesizată mai pronunţat la 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazină.

Pierderile în greutate pentru cele două etape de descompunere termică a substanţelor I—III şi punctele în care viteza de descompunere este maximă sînt date în tabelul 2.

2-Metoxi- şi 2-metiltio-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinele IV şi V au o descompunere continuă, într-o singură etapă, cu pierdere aproape totală în greutate. Pentru derivatul *s*-triazinic IV domeniul de pierdere în greutate este cuprins între 138 şi 390°C, cu viteză maximă la 270°C, iar pentru compusul V, între 140 şi 310°C, cu viteza maximă de pierdere în greutate la 298°C.

Efectele endoterme cu picurile la 114 şi 120°C corespund topirii substanţelor IV şi V fiind urmate de efecte exoterme datorate descompunerii, aşa cum se vede în figurile 4 şi 5.

La aceşti compuşi topirea are loc fără pierdere în greutate.

Tabelul 2

REZULTATELE TG ŞI DTG PENTRU COMPUŞII I—III

Nr. comb.	Etapa I			Etapa II			Total pierderi, %		DTG, °C
	Domeniul de temperaturi, °C	Pierderi, %		Domeniul de temperaturi, °C	Pierderi, %				
		experimental	teoretic		experimental	teoretic	experimental	teoretic	
I	190—250	25,0	27,8	250—500	48,6	42,4	73,6	70,2	236
II	160—240	44,1	32,6	240—500	35,4	42,4	79,5	75,0	234
III	160—250	40,0	36,6	250—500	42,3	42,4	82,3	79,0	237

Comparativ cu substanţele I—V 2-hidroxi-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinele VI—VIII au un domeniu mai larg de stabilitate termică. Ele se descompun fără topire.

Efectele endoterme care însoţesc descompunerea au picuri la aceleaşi temperaturi la care viteza de pierdere în greutate este maximă (tabelul 3).

Tabelul 3

REZULTATELE TG ŞI DTG PENTRU COMPUŞII VI—VIII

Nr. comb.	Domeniul de stabilitate termică, °C	Domeniul de pierderi în greutate, °C	Pierderi experimentale, %	DTG, °C
VI	25—269	269—400	52,0	380
VII	25—269	269—390	80,0	358
VIII	25—231	231—375	83,4	300

Din curbele DTA s-au calculat temperaturile de topire, entalpiile şi entropiile de topire, pentru derivaţii *s*-triazinici care prezintă această tranziţie de fază (tabelul 4). Pentru 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazină şi 2-hidroxi-*s*-triazinele VI—VIII, din cauza descompunerilor, nu s-au putut calcula entalpia şi entropia de topire.

Tabelul 4

TEMPERATURA DE TOPIRE, ΔH ŞI ΔS PENTRU COMPUŞII I — V

Nr. comb.	Temperatura de topire, °C	ΔH, kcal/mol		ΔS, kcal/mol.grd.
		calculat	din literatură [2]	
I	222	—	11,5	—
II	170	7,81	7,84	0,0176
III	212	12,86	10,7	0,0265
IV	114	7,22	—	0,0187
V	120	6,60	5,27	0,0169

Pentru estimarea parametrilor cinetici ai reacţiei de descompunere termică în fază solidă a celor opt *s*-triazine, s-a folosit metoda Coats—Redfern [1]. În rezumat, utilizarea acestei metode constă în verificarea succesivă a ordinelor de reacţie $n = 0$, $n = 1/2$ şi $n = 2/3$ în expresia (1):

$$\lg\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \lg\frac{R\cdot A}{a\cdot E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}303\ RT} \qquad (1)$$

şi $n = 1$, în expresia (2):

$$\lg\left(\lg\frac{1-\alpha}{T^2}\right) = \lg\frac{R.A}{aE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}303\ RT} \qquad (2)$$

unde:

A este factor preexponenţial;
E — energia de activare, kcal/mol;
R — constanta gazelor, cal/gr.mol;
T — temperatura absolută, K;
α — gradul de transformare;
a — viteza de încălzire, °C/min.

Reprezentarea grafică a $\lg\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = Y$ pentru ecuaţia (1) sau a $\lg\left(\lg\frac{1-\alpha}{T^2}\right) = Y$, pentru ecuaţia (2), funcţie de $1/T$, duce la o dreaptă (cînd n este ales corect) din a cărei pantă se calculează energia de activare. Pentru ilustrare s-a ales substanţa III (fig.6).

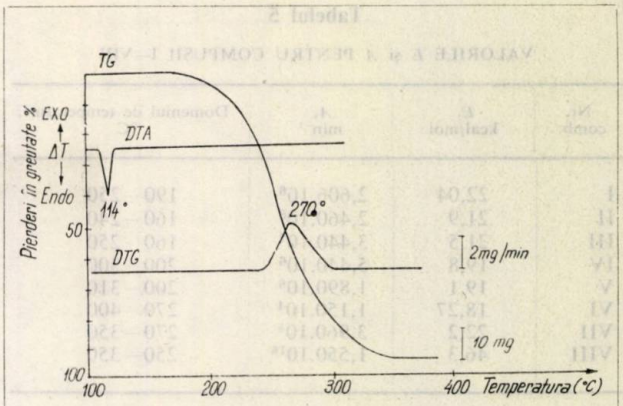


Fig. 4. Curbele TG, DTA şi DTG ale 2-metoxi-4-etilamino-6-*t*-butilamino-*s*-triazinei

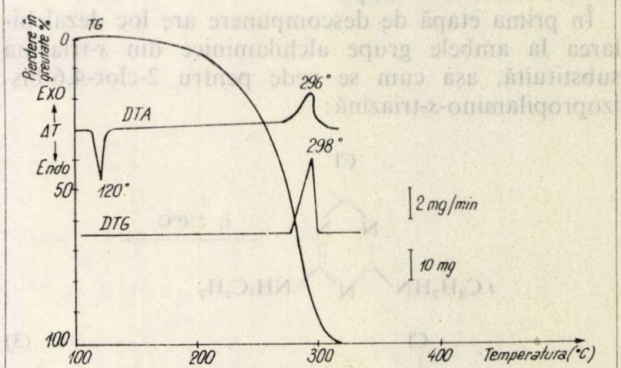


Fig. 5. Curbele TG, DTA şi DTG ale 2-metiltio-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazinei

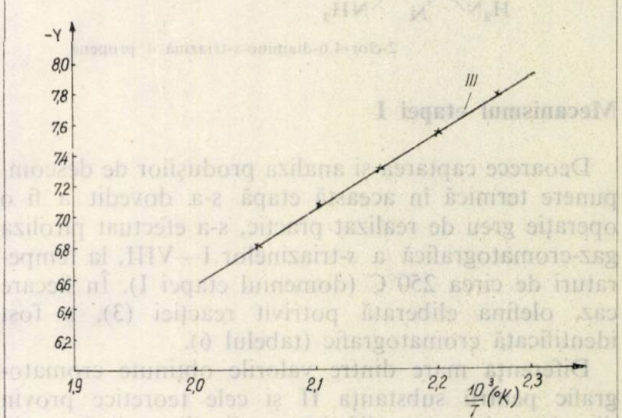


Fig. 6. Metoda Coats — Redfern aplicată la descompunerea termică a 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazinei.

S-a găsit că reacţiile de descompunere termică ale derivaţilor *s*-triazinici I—VIII au ordinul $n = 1$ în domeniul de temperatură ales (tabelul 5). Pentru acelaşi interval de temperatură s-au calculat energiile de activare şi factorul preexponenţial A.

Mecanismul descompunerii termice a 4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinelor-2-substituite, propus de autori pe baza rezultatelor experimentale obţinute, are în

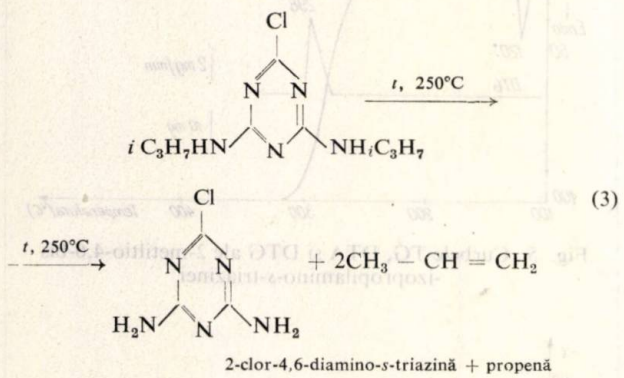
Tabelul 5

VALORILE *E* şi *A* PENTRU COMPUŞII I—VIII

Nr. comb.	*E*, kcal/mol	*A*, min^{-1}	Domeniul de temperaturi, °C
I	22,04	$2,606.10^6$	190—250
II	21,9	$2,460.10^8$	160—240
III	21,5	$3,440.10^7$	160—250
IV	19,8	$5,440.10^6$	200—300
V	19,1	$1,890.10^6$	200—310
VI	18,27	$1,150.10^4$	270—400
VII	22,2	$3,960.10^5$	270—350
VIII	46,3	$1,550.10^{16}$	250—350

vedere descompunerea prin dezalchilare la catenă, într-o primă etapă, urmată de ruperea ciclului *s*-triazinic, într-o altă etapă.

În prima etapă de descompunere are loc dezalchilarea la ambele grupe alchilaminice din *s*-triazina substituită, aşa cum se vede pentru 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazină:



(3)

2-clor-4,6-diamino-*s*-triazină + propenă

Mecanismul etapei I

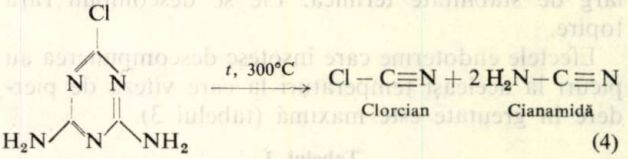
Deoarece captarea şi analiza produşilor de descompunere termică în această etapă s-a dovedit a fi o operaţie greu de realizat practic, s-a efectuat piroliza gaz-cromatografică a *s*-triazinelor I—VIII, la temperaturi de circa 250°C (domeniul etapei I). În fiecare caz, olefina eliberată potrivit reacţiei (3), a fost identificată cromatografic (tabelul 6).

Diferenţa mare dintre valorile obţinute cromatografic pentru substanţa II şi cele teoretice provin din viteza de rupere diferită a radicalilor etil şi propil, la piroliza instantanee a acestei substanţe. O diferenţă şi mai mare se poate observa la combinaţia IV, cu radicali etil şi *t*-butil.

Din literatură [3] se ştie că 4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinele-2-substituite se dezalchilează cel puţin la o grupă alchilamino, prin menţinere pe baie de ulei, la 240—250°C, timp de 2 ore.

Identificarea olefinelor corespunzătoare derivaţilor I—VIII, precum şi compararea pierderilor în greutate, obţinute experimental cu cele teoretice, ceva mai mici, susţin descompunerea termică în etapa I, prin dezalchilare la ambele grupe alchilaminice.

Descompunerea termică în etapa a II-a are loc cu ruperea inelului *s*-triazinic şi formarea în primul moment a clorcianului şi cianamidei (sau dimerului său) după reacţia (4), urmată probabil de reacţii secundare, cu formarea unui amestec de compuşi, greu de identificat:



(4)

Mecanismul etapei II

Evidenţierea clorcianului presupus ca rezultînd în această reacţie nu a fost posibilă datorită lipsei de aparatură cromatografică adecvată acestui produs. De aceea, s-a folosit pentru piroliza gaz-cromatografică, la temperatura de 300°C (domeniul etapei II) 2-metil-4,6-diamino-*s*-triazina, IX, (reactiv p.a.), substanţă cu structură chimică asemănătoare 2-clor-4,6-diamino-*s*-triazinei.

Piroliza gaz-cromatografică a substanţei IX s-a efectuat cu ajutorul aceleiaşi unităţi de piroliză, ca cea descrisă în prima parte a lucrării. Coloana cromatografică utilizată este formată din Chromosorb W, de 60—80 mesh, impregnat cu Carbowax 20 M, 3%, lungimea coloanei fiind de 1,3 m, iar temperatura în coloană, 90°C. În aceste condiţii, a fost posibilă identificarea acetonitrilului rezultat în urma distrugerii ciclului *s*-triazinei IX, după mecanismul (4). Despre natura ultimului produs rezultat din reacţia (4) nu se pot face încă referiri precise.

Pierderea totală în greutate, într-o singură etapă de descompunere la 2-alcoxi-; 2-metiltio-şi 2-hidroxi-*s*-triazinele IV—VIII, are loc, probabil, după un mecanism mai complicat decît cel propus pentru clor-*s*-triazine. Se pare că reorganizările termice, posibile la formele alcoxi [4] şi alchiltio, ca şi formele tauto-

Tabelul 6

REZULTATELE CROMATOGRAFIEI DE GAZ CU PIROLIZĂ PENTRU COMPUŞII I—VIII

Nr. comb.	Olefine eliberate	Experimental, %	Teoretic, %
I	Etilenă	98,77	100,0
	Propilenă	1,23	0,0
II	Etilenă	11,07	40,0
	Propilenă	88,93	60,0
III	Etilenă	1,03	0,0
	Propilenă	98,97	100,0
IV	Etilenă	3,89	33,3
	2-butenă	96,11	66,7
V	Etilenă	1,04	0,0
	Propilenă	98,96	100,0
VI	Etilenă	96,84	100,0
	Propilenă	3,16	0,0
VII	Etilenă	12,28	40,0
	Propilenă	87,72	60,0
VIII	Etilenă	2,05	0,0
	Propilenă	97,95	100,0

mere existente în hidroxi-*s*-triazine [5] joacă un rol important în descompunerea termică ulterioară. Totuşi, identificarea olefinelor eliberate din aceste substanţe, la încălzire în jur de 250°C, sugerează că descompunerea termică are loc iniţial tot prin reacţii de dezalchilare la catenă.

Concluzii

S-a studiat descompunerea termică a unor derivaţi de 2-clor-, alcoxi-, alchiltio-, hidroxi-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazină.

Pe baza rezultatelor DTA, DTG şi TG s-au calculat parametrii cinetici ai reacţiei de descompunere termică, pentru derivaţii *s*-triazinici studiaţi.

Mecanismul descompunerii termice este discutat în funcţie de natura substituentului din poziţia 2 a ciclului *s*-triazinic.

Pentru derivaţii 2-clor-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinici, descompunerea termică are loc prin dezalchilarea la catenă, urmată de ruperea inelului *s*-triazinic. Identificarea produşilor volatili rezultaţi s-a făcut cromatografic.

Prezenţa substituenţilor — SCH_3, — OCH_3 şi —OH în nucleul *s*-triazinic implică o comportare diferită la temperatură, după un mecanism care va face obiectul unei alte lucrări.

Bibliografie

1. Coats, A. W. şi Redfern, J. P., Nature, **201**, 1964, p. 4
2. Getzen, F. W., şi Ward, Th. M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, 1971, p. 124.
3. Tadic, Z. D. şi Ries, S. K., J. Agr. Food. Chem., **19**, nr. 1, 1971, p. 46.
4. Schaefer, F. C., Dudley, J. R. şi Thurston, J. T., J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, p. 2 296
5. Yakutin, Y. I., Makarova, N. P. şi Dobov, S. S., Zav. Lab., **31**, 1965, p. 564.

* * *

recenzie

* * * Structure and Bonding. Rare Earth. **Structură şi legături. Pămînturi rare.** Vol. 25. Ed. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976, 154 pag.

Deşi toate cele trei lucrări din volumul 25, seria „Structure and Bonding. Rare Earth" se referă la aspecte ale chimiei lantanidelor, ele sînt, totuşi, foarte diferite, ca tematică şi extindere.

Prima lucrare, „Termoluminiscenţa (candoluminiscenţa) de benzi înguste a metalelor rare în site Auer" de C.K. Jørgensen tratează un domeniu în care au existat preocupări mai vechi (W.S. Mallory, 1918), dar care a rămas foarte puţin studiat pînă în prezent. Este vorba despre înregistrarea şi interpretarea teoretică a termoluminiscenţei ionilor trivalenţi ai diferitelor lantanide (Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Tm), care sînt conţinuţi în oxizi micşti. Ultimii au fost preparaţi de către autor, prin precipitarea hidroxizilor micşti de metale tri- şi tetravalente, urmată de calcinarea hidroxizilor, la circa 1100 K. Pentru efectuarea practică a înregistrărilor spectrale, din oxizii micşti s-au confecţionat, în mod clasic, „site" Auer von Welsbach. Concluzia majoră a studiului este că în termoluminiscenţa oxizilor micşti, care conţin lantanide trivalente, se observă benzi de emisie numai în acele poziţii în care, la temperatura camerei, se conturează benzi de absorbţie relativ intense.

A doua lucrare, „Structura şi legătura chimică în seriile 4f şi 5f ale compuşilor organometalici", de E.C. Baker, G.W. Halstead şi K.N. Raymond, tratează în detaliu chimia organometalică a lantanidelor şi actinidelor. Deşi dezvoltată abia în ultimul deceniu, aceasta a luat o largă extindere şi a ajuns la o cunoaştere detaliată a structurii chimice în special datorită studiilor de difracţie a razelor X. Ca bază de clasificare a materialului sînt folosiţi liganzii organici (ciclooctatetraena, ciclopentadiena etc.) din compuşii în discuţie. Astfel, în perfectă concordanţă cu scopul propus, lucrarea ia în considerare în special structura şi legătura chimică din compuşi (şi nu diferitele metode de sinteză chimică a compuşilor). De menţionat ponderea aproape egală de care se bucură în cuprinsul lucrării compuşii lantanidici şi cei actinidici.

Ultima lucrare „Structura şi legătura chimică în lantanidele de coordinare înaltă", de S.P. Sinha, atinge aproape dimensiunile unei cărţi. Folosind drept criteriu de clasificare numărul de coordinare (N.C.) din complecşi, sînt expuse, amănunţit, într-o formă clară, principalele indicaţii existente asupra structurii şi legăturii chimice din complecşii lantanidelor. Sînt trataţi şi puţinii complecşi ai lantanidelor cu N.C. mai mic decît sau egal cu 6. Cea mai mare parte a lucrării este dedicată însă, bineînţeles, majorităţii complecşilor lantanidelor, adică celor cu N.C. mai mare decît 6, şi anume: cu N.C. 7 (12 pagini), N.C.8 (19 pagini), N.C. 9 (22 pagini), N.C. 10 (4 pagini) şi N.C. 12 (1 pagină). Lucrarea reprezintă o nouă şi interesantă contribuţie a autorului la ilustrarea stadiului actual al chimiei complecşilor lantanidelor.

Întregul volum prezintă interes pentru chimiştii şi fizicienii dornici să cunoască aspectele moderne ale studiului structurii şi legăturii chimice din compuşii lantanidelor.

A. C. BANCIU

▲ ▲ ▲

ION CIOCAZANU
VIORICA DOGARU
CONSTANTIN BORNAZ
MOGA GHEORGHE SPIRIDON
DINU ZĂVOIANU

Structura și reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la benzilidennaftilacetonitrili

D. C. 541.6:547.239.2

The combustion heat and the formation of some unsatured alpha, beta nitriles derived from benzyliden-naphtiylacetonitrile have been determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence is highlighted of the molecular structure on the values of the combustion and formation heat of the nitriles under study.

Într-o serie de cercetări privind structura și reactivitatea nitrililor [1, 2, 3], s-a studiat influența exercitată de către un sistem conjugat de electroni π asupra vitezei reacției de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturați și s-a constatat că prezența electronilor π determină o creștere a constantelor de viteză și o diminuare a valorilor energiilor de activare.

De asemenea, s-a constatat că prezența în molecula nitrililor studiați a unor substituenți respingători sau atrăgători de electroni duce la modificarea valorilor parametrilor de activare, entalpiei de activare ΔH^{++} și entropiei de activare ΔS^{++}.

Pentru a elucida în continuare relațiile dintre structura și reactivitatea nitrililor, în această lucrare se prezintă rezultatele obținute prin determinarea căldurilor de combustie ale seriei de nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benzilidennaftilacetonitril (ΔH_c^0). Căldura de combustie este o mărime termochimică importantă, care permite caracterizarea unei substanțe, ea fiind în strînsă legătură cu căldura de formare (ΔH_f^0) a substanței, cu energia de conjugare a electronilor π, cu energia de rezonanță și cu tăria legăturii chimice. Cunoașterea acestor mărimi termochimice prezintă interes practic pentru determinarea efectelor termice ale reacțiilor la care participă substanțele respective.

În această lucrare s-au determinat căldurile de combustie ale următorilor nitrili: orto-clorbenzilidennaftilacetonitril, meta-clorbenzilidennaftilacetonitril, orto-nitrobenzilidennaftilacetonitril, meta-nitrobenzilidennaftilacetonitril și 3,4-dioximetilenbenzilidennaftilacetonitril [4].

Partea experimentală

Pentru determinarea căldurilor de combustie ale substanțelor menționate s-a utilizat o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkamp CB-110, care asigură pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nulă între incinta interioară și incinta exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se pot aproxima cu suficientă precizie 0,002—0,003°. Pentru inițierea reacției de combustie s-a utilizat fir de crom-nichel și fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosfera de oxigen (25 atm), la temperatura de 25°C.

Capacitatea calorică a sistemului s-a determinat prin combustia acidului benzoic (substanța folosită ca standard termochimic și care are caldura de combustie cunoscută ca fiind 6 324 $\pm$ 5 cal/g). S-a obținut astfel pentru echivalentul caloric al sistemului valoarea de 510,67 cal/grd.

Pentru calculul căldurii de combustie la volum constant, ΔU_c, s-a utilizat relația:

$$\Delta U_c = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

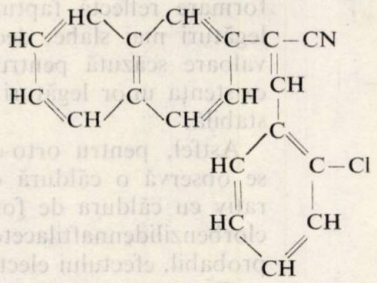
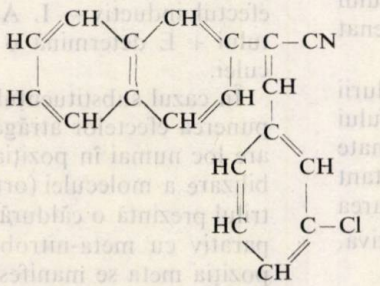
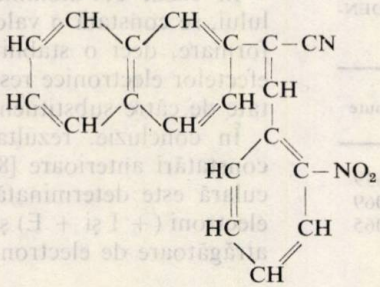
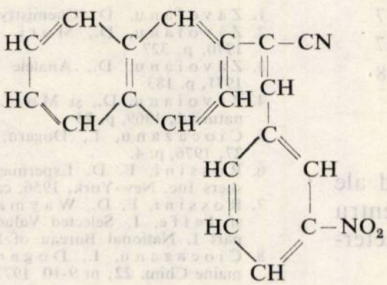
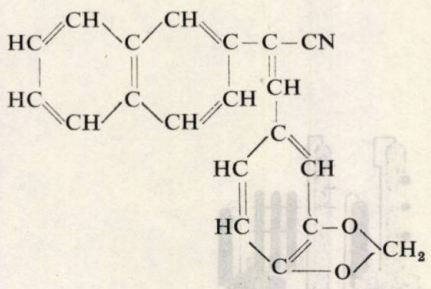
unde C este capacitatea calorică totală a sistemului (cal/grd), Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac (cal), Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel (cal), iar ΔT este variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) și a acidului clorhidric (cînd substanța conține clor în moleculă).

Se cunoaște [6] că o parte (circa 10%) din azotul conținut în moleculă se regăsește sub formă de acid azotic, iar restul rămîne ca azot liber. Cunoscînd cantitatea de acid azotic (prin titrare) și căldura de formare a soluției de acid azotic obținută, s-au adus corecțiile corespunzătoare la căldura de combustie. De asemenea, s-a ținut seamă de faptul că o parte din clorul conținut în moleculă se regăsește sub formă de clor liber, iar restul sub formă de acid clorhidric. Trecerea întregii cantități de clor sub forma de ioni de clor s-a făcut cu ajutorul unei soluții reducătoare de trioxid de arseniu (0,35 N). Prin titrarea soluției reducătoare nereacționată cu soluție de $KMnO_4$ (0,1 N) s-a dedus cantitatea de acid clorhidric formată. Cunoscînd căldura de formare a soluției de acid clorhidric în condițiile de reacție [7], s-au adus corecțiile corespunzătoare la căldura de formare a substanței respective.

Tabelul 2

CĂLDURA DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE A UNOR NITRILI ALFA-, BETA- NESATURAŢI DERIVAŢI DE LA BENZILIDENNAFTILACETONITRIL.

Substanţa	Formula	$-\Delta H_c^0$, kcal.mol^{-1}	ΔH_f^0, kcal.mol^{-1}
orto-clorbenziliden-naftilacetonitril		2276,37	79,48
meta-clorbenziliden-naftilacetonitril		2278,51	81,62
orto-nitrobenziliden-naftilacetonitril		2254,96	58,21
meta-nitrobenziliden-naftilacetonitril		2252,33	55,58
3,4-dioximetilen-benzilidennaftil-acetonitril		2337,14	12,19

Căldura de combustie la presiune constantă (ΔH_c) s-a calculat din căldura de combustie la volum constant (ΔU_c), avînd în vedere variaţia stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacţie.

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_mH_nN_pO_qX_r$ se determină din căldura sa de combustie (ΔH_c) potrivit legii lui Hess, cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta H_f^0 - \Delta H_c^0 - m\Delta H_{f,\,CO_2} - \frac{(n-r)}{2}\,\Delta H_{f,\,H_2O\,(l)} - \frac{r}{2}\,\Delta H_{f,\,HX}$$

unde:

$$\Delta H_{f,\,CO_2},\ \Delta H_{f,\,(H_2O)\,(l)} \text{ şi } \Delta H_{f,\,HX}$$

sînt căldurile de formare cunoscute [6] ale dioxidului de carbon, ale apei şi ale soluţiei de acid halogenat obţinut.

Rezultatul unei experienţe de determinare a căldurii de combustie a orto-clorbenzilidennaftilacetonitrilului este redat în tabelul 1. În acest tabel sînt consemnate valorile căldurii de combustie la volum constant (ΔV_c^0), la presiune constantă (ΔH_c^0) cît şi valoarea căldurii de formare (ΔH_f^0) pentru substanţa respectivă.

Tabelul 1

DATELE OBŢINUTE LA COMBUSTIA ORTO-CLORBENZILIDEN-NAFTILACETONITRILULUI

Substanţa	Date obţinute
m(orto-clorbenzilidennaftilacetonitril)/g	0,3639
m(fir de bumbac)/g	0,0069
m(fir de crom-nichel)/g	0,0065
$m(H_2O)$/g	1,0
q(aprindere)/cal	28,8
$q(HNO_3)$/cal	3,6
$-\Delta U_c^0$(298,15 K)/cal.g^{-1}	7858,96
$-\Delta U_c^0$(298,15) K)/cal·mol^{-1}	2275,17
$-\Delta H_c^0$(298,15 K)/kcal·mol^{-1}	2276,37
ΔH_f^0($C_{19}H_{12}NCl$, s, 298,15 K)/kcal·mol^{-1}	79,48

Căldurile de combustie şi de formare standard ale substanţelor studiate sînt grupate în tabelul 2. Pentru fiecare compus s-au efectuat minimum trei determinări.

Discutarea rezultatelor

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 2, se constată că, în general, structura moleculară a substanţelor studiate are o influenţă directă asupra valorilor obţinute pentru căldura de combustie şi de formare. Astfel, o valoare ridicată pentru căldura de formare reflectă faptul că substanţa respectivă are legături mai slabe, deci prezintă nestabilitate, iar o valoare scăzută pentru căldura de formare reflectă existenţa unor legături puternice, substanţa fiind mai stabilă.

Astfel, pentru orto-clorbenzilidennaftilacetonitrilul se observă o căldură de formare mai mică comparativ cu căldura de formare a izomerului sau meta-clorbenzilidennaftilacetonitrilul, fapt ce se datoreşte probabil, efectului electromer respingător de electroni + E care se manifestă numai în poziţia orto, spre deosebire de poziţia meta, în care se manifestă numai efectul inductiv — I. Această influenţă datorită efectului + E determină o mai mare stabilitate a moleculei.

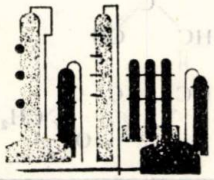
În cazul substituentului nitro, se constată că suprapunerea efectelor atrăgătoare de electroni — I şi — E are loc numai în poziţia orto ceea ce duce la o destabilizare a moleculei (orto-nitrobenzilidennaftilacetonitrilul prezintă o căldură de formare mai ridicată comparativ cu meta-nitrobenzilidennaftilacetonitrilul). În poziţia meta se manifestă numai efectul inductiv — I, fapt care măreşte puţin stabilitatea moleculei.

În cazul 3,4-dioximetilenbenzilidennaftilacetonitrilului, se constată o valoare scăzută pentru căldura de formare, deci o stabilitate mare, datorită, probabil, efectelor electronice respingătoare de electroni exercitate de către substituent.

În concluzie, rezultatele obţinute confirmă unele constatări anterioare [8] după care stabilitatea moleculară este determinată de efectele respingătoare de electroni (+ I şi + E) şi poate fi diminuată de efectele atrăgătoare de electroni (— I şi — E).

Bibliografie

1. Zăvoianu, D. Chemistry oil and gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. Zăvoianu, D., Mori, A. şi Cavadia, E., Rev. Chim. **21**, 1970, p. 327
3. Zăvoianu, D., Analele Univ. Bucureşti, seria Ştiinţele naturii, **2**, 1971, p. 183
4. Zăvoianu, D., şi Mori, A., Analele Univ. Bucureşti, seria Ştiinţele naturii **1**, 1969, p. 73
5. Ciocazanu, I., Dogaru, V. şi Zăvoianu, D., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 4.
6. Rossini, F. D. Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers Inc, New-York, 1956, cap. 3
7. Rossini, F. D., Waymar, D. D., Evans, W. H., Levine S. şi Jaffe, I, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, part I. National Bureau of Standards Circular 500, 1961
8. Ciocazanu, I., Dogaru, V. şi Zăvoianu, D., Rev. Roumaine Chim. **22**, nr 9-10 1977, p. 1369



NICULAE I. IONESCU
DOMNINA POPESCU
ROBERT SCHUSTER

Căldura de adsorbție a apei, acetonei și a unor alcooli inferiori pe ftalocianine

D. C. 541.183.2

The heat of adsorption of water, methanol, ethanol, *i*-propanol, *n*-propanol and acetone on copper- and metal free phtalocyanines was gas chromatographically determined in the 40—100° temperature range. The experimental results have shown that the values of adsorption heat are low and do not sensitively differ for the two adsorbents used.

Ftalocianinele sînt o clasă de substanțe care, datorită proprietăților lor, au numeroase utilizări în domenii diferite, de la pile electrochimice și pînă la simularea proceselor de fotosinteză.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a arătat că ftalocianina de cupru poate cataliza, în anumite condiții, oxidarea metanolului la formaldehidă. În această lucrare s-a urmărit determinarea cromatografică a căldurilor de adsorbție ale apei, ale acetonei și ale unor alcooli inferiori pe ftalocianină de cupru și pe cea liberă, cu scopul de a se obține informații care să completeze tabloul oxidării alcoolilor inferiori pe ftalocianina de cupru.

Partea experimentală

1. *Principiul metodei*

Metoda cromatografică de determinare a căldurii de adsorbție, Q_{ads} pentru sisteme cu izotermă lineară de adsorbție (vîrfuri cromatografice înguste) se bazează pe urmărirea variației volumului specific de reținere a componentului cu temperatura [2], conform relației:

$$\frac{\mathrm{d} \ln V_g}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q_{ads}}{R} \tag{1}$$

unde:

V_g reprezintă volumul specific de reținere;
T — temperatura absolută;
R — constanta gazelor.

Determinările cromatografice permit aflarea volumului specific de reținere cu ajutorul relației:

$$V_g = jF_e \frac{273{,}15}{T_e} \cdot t'_R \cdot \frac{1}{m} \tag{2}$$

în care:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_e)^2 - 1}{(P_i/P_e)^3 - 1} \tag{3}$$

P_i și P_e reprezintă presiunile la intrarea și, respectiv, ieșirea din coloana cromatografică, F_e — debitul gazului purtător măsurat la ieșirea din coloană la temperatura ambiantă; T_e — temperatura ambiantă; t'_R — timpul de reținere, corectat, al adsorbatului, calculat ca diferența dintre timpul de reținere a componentului și timpul de reținere a unui compus total neadsorbit de către adsorbantul folosit (aer, heliu), iar m — masa de adsorbant introdusă în coloana cromatografică.

Astfel, din măsurătorile efectuate la mai multe temperaturi se pot calcula valorile V_g corespunzătoare; cu ajutorul acestor mărimi se obține apoi căldura de adsorbție în intervalul de temperatură studiat.

2. *Reactivii utilizați*

În experiențe s-au folosit:

— ftalocianină de cupru și ftalocianină liberă (BASF) purificate prin sublimare la 10^{-5} Torr și 450°C;
— ulei siliconic (Serva Heidelberg) tip 702;
— politrifluoretilenă (Carlo Erba) de granulație 0,25—0,3 mm;
— alcoolii metilic, etilic, propilic și izopropilic (Reactivul) distilați și anhidrizați [3];
— acetonă (Reactivul) purificată și anhidrizată [4], conținut de apă 0,05%;
— apă de conductibilitate (0,15 μS).

3. *Prepararea coloanelor cromatografice*

Pentru prepararea coloanelor cromatografice s-a utilizat o metodă descrisă în literatură [5] constînd în amestecarea ftalocianinei fin măcinate cu ulei siliconic în raport de greutate 1:4, obținîndu-se o pastă omogenă. Aceasta a fost ulterior diluată cu benzen, iar suspensia obținută s-a amestecat cu pulbere de politrifluoretilenă pînă la evaporarea solventului. A rezultat o umplutură avînd ftalocianina uniform dispersată pe suprafața politrifluoretilenei. Această metodă de preparare a umpluturilor pentru coloane s-a dovedit a fi foarte bună, deoarece permite obținerea de coloane cu permeabilitate scăzută.

Alte căi, cum ar fi dizolvarea ftalocianinei într-un solvent și depunerea pe un suport convenabil, depunerea pe suport prin sublimare, diluarea cu un material

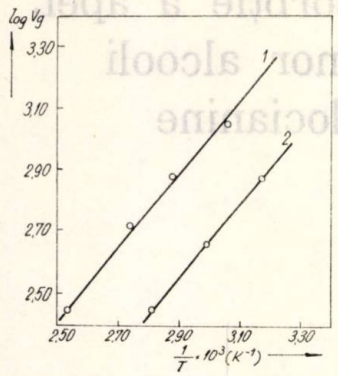


Fig. 1. Variația logaritmului volumului de reținere față cu inversul temperaturii pentru adsorbția apei pe ftalocianină de cupru (*1*) și ftalocianină liberă (*2*).

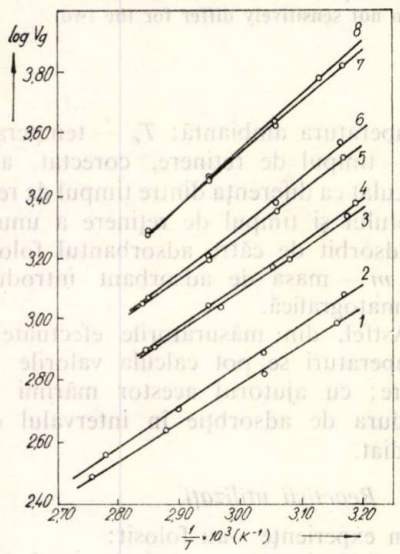


Fig. 2. Variația logaritmului volumului de reținere cu inversul temperaturii pentru adsorbția de metanol (*1*), etanol (*3*), *i*-propanol (*5*) și *n*-propanol (*7*) pe ftalocianină liberă și metanol (*2*), etanol (*4*), *i*-propanol (*6*) și *n*-propanol (*8*) pe ftalocianină de cupru.

presupus inert (bile de sticlă, cuarț pisat) sau introducerea ftalocianinei microcristaline fără suport în coloane au fost testate fără rezultate satisfăcătoare.

4. *Determinări cromatografice*

S-au utilizat coloane de sticlă ($\Phi_{int} = 4$ mm, L = 1,5 m) într-un cromatograf de gaze Carlo Erba model 2307 cu detector de conductibilitate termică și hidrogen ca gaz purtător.

Adsorbații au fost antrenați sub formă de vapori cu un curent de hidrogen și injectați în cromatograf cu ajutorul unui robinet cu șase căi și al unei pipete calibrate de 0,5 ml.

În toate cazurile s-au introdus probele de adsorbat cît mai diluate prin gazul purtător, pentru a se evita efectuarea măsurătorilor de mărimi de reținere în porțiunile nelineare ale izotermelor de adsorbție. Acest fapt a fost confirmat în fiecare caz de obținerea unor vîrfuri ascuțite și simetrice. Timpul mort, t_o, al fiecărei coloane la temperaturile de lucru a fost măsurat față de aer.

Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor prezentate sub forma volumelor specifice de reținere, V_g, ale adsorbaților studiați pe ftalocianină de cupru și ftalocianină liberă sînt date în tabelul 1 și 2. Din tabele se observă că

Tabelul 1

VOLUME SPECIFICE DE REȚINERE ALE ADSORBAȚILOR PE FTALOCIANINA DE CUPRU (cm^3/g).

Temperatura, °C	Adsorbații					
	H_2O	MeOH	EtOH	n-PrOH	i-PrOH	Me_2CO
40	1620	1230	2290	7330	3850	4070
50	1260	910	1700	5010	2690	2880
60	990	690	1290	3470	1950	2110
70	790	520	970	2400	1410	1550
80	640	410	760	2240	1070	1170
90	520	320	—	—	—	—

Tabelul 2

VOLUME SPECIFICE DE REȚINERE ALE ADSORBAȚILOR PE FTALOCIANINA LIBERĂ (cm^3/g).

Temperatura, °C	Adsorbații					
	H_2O	MeOH	EtOH	*n*-PrOH	*i*-PrOH	Me_2CO
40	770	1000	2240	7320	3630	4080
50	580	770	1660	5010	2600	2890
60	460	600	1240	3470	1910	2110
70	370	470	930	2400	1410	1550
80	300	380	730	2240	1070	1180
90	240	310	—	—	—	—

volumele specifice de reținere scad cu temperatura la toate sistemele studiate. Comparînd volumele de reținere pentru diferiți adsorbați la temperatură constantă se observă că acestea scad în ordinea metanol < apă < etanol < izopropanol $\simeq$ acetonă < propanol. În seria alcoolilor normali s-a pus în evidență dependența lineară a mărimii log V_g de numărul de atomi de carbon ai radicalului hidrocarbonat. Punctul corespunzător izopropanolului se plasează în afara dependenței lineare, ceea ce denotă o adsorbție mai slabă, datorită, probabil, unui efect de împiedicare sterică.

Comparînd rezultatele obținute pe ftalocianină de cupru (tabelul 1) și ftalocianină liberă (tabelul 2) se observă că volumele de reținere ale apei sînt aproape de două ori mai mari la temperatură constantă pe ftalocianina de cupru, față de ftalocianina liberă. Pentru alcooli și acetonă, aceste diferențe sînt mici la temperaturi joase și dispar la temperaturi ridicate.

Variația volumelor specifice de reținere ale diferiților adsorbați cu temperatura a permis determinarea căldurilor lor de adsorbție pe cei doi adsorbanți, conform ecuației (1). O exemplificare a reprezentărilor grafice $\log V_g = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este redată în figurile 1 și 2.

Din figura 1 se observă că deși apa este mult mai puternic reținută pe ftalocianina de cupru decît pe ftalocianina liberă, la toate temperaturile, totuși pantele celor două reprezentări grafice sînt aproxi-

mativ egale, iar căldurile de adsorbție au valori foarte apropiate. În cazul alcoolilor studiați, atît volumele de reținere, cît și pantele reprezentărilor grafice au valori apropiate (de exemplu figura 2).

Căldurile de adsorbție ale adsorbaților studiați pe ftalocianină de cupru și ftalocianină liberă, determinate prin procedeul folosit, sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

CĂLDURI DE ADSORBȚIE PE FTALOCIANINA DE CUPRU (CuPhc), FTALOCIANINA LIBERĂ (H_2Phc) ȘI, RESPECTIV, FTALOCIANINA FEROASĂ (FePhc), Q ads(kcal/mol)

Adsorbent / Adsorbat	CuPhc	H_2Phc	FePhc [5]
H_2O	−5,2	−5,2	−7,5
MeOH	−6,0	−5,4	−6,0
EtOH	−6,1	−6,2	−5,2
n-PrOH	−8,0	−8,0	—
i-PrOH	−7,2	−6,7	—
Me_2CO	−6,9	−6,9	—

Pentru comparație sînt date din literatură [5] valori similare pentru ftalocianina de fier.

Valorile căldurilor de adsorbție reprezintă diferențele dintre căldurile de adsorbție determinate pe coloanele cromatografice conținînd ftalocianină de cupru și ulei siliconic și căldurile de adsorbție ale aceloraşi componenți pe coloane cu ulei siliconic depus pe politrifluoretilenă.

Valorile căldurilor de adsorbție indică o adsorbție slabă a compușilor studiați pe cei doi adsorbanți. Căldurile de adsorbție cresc în ordinea apă < metanol < etanol < *i*-propanol < *n*-propanol pentru ambii adsorbanți.

Creșterea ușoară a căldurilor de adsorbție odată cu creșterea numărului de atomi de carbon la alcooli normali monohidroxilici a fost observată [6] pentru termeni ai seriei omoloage avînd între 5 și 10 atomi de carbon pentru ftalocianina de cupru și ftalocianina liberă, depuse pe cărbune grafitizat.

Valorile căldurilor de adsorbție ale acetonei pe ftalocianina de cupru și ftalocianina liberă sînt ceva mai mici decît cele corespunzătoare alcoolilor studiați și concordă cu cele determinate pentru ftalocianinele depuse pe cărbune grafitizat [6].

Căldura de adsorbție a izopropanolului este ceva mai scăzută decît la *n*-propanol, datorită, probabil, împiedicării sterice.

Adsorbția apei pe ftalocianinele metalelor tranziționale s-a presupus a se datora existenței atomului metalic central [7, 8, 9]. Această ipoteză poate fi ușor extinsă și la celelalte substanțe polare cercetate. Dacă acest lucru ar fi adevărat, atunci adsorbția pe ftalocianina liberă ar trebui să fie sensibil mai mică față de cea complexată cu metal.

Rezultatele experimentale prezentate în această lucrare arată călduri de adsorbție apropiate pentru ftalocianina de cupru și ftalocianina liberă. Aceasta sugerează că nu numai atomul metalic central este singurul răspunzător de adsorbția alcoolilor, acetonei sau apei, ci acest rol este jucat mai degrabă de întreaga moleculă [1] prin sistemul extins de electroni π ai ciclurilor pseudoaromatice.

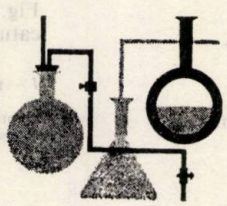
Concluzii

Valorile căldurilor de adsorbție, determinate cromatografic, pentru apă, metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol și acetonă sînt mici și nu diferă sensibil între ele atît pe ftalocianina liberă, cît și pe ftalocianina de cupru.

Rezultatele experimentale obținute indică faptul că atomul metalic central din ftalocianina de cupru nu joacă un rol hotărîtor în adsorbția substanțelor studiate.

Bibliografie

1. Ionescu, N., Schuster, R. H., Trestianu, D. și Mihăilescu, A., Zeit. Chemie, **15**, 1975, p. 496.
2. Greene, S. și Pust, H., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 55.
3. Fieser, M., „Experiments in Organic Chemistry", The Macmillan Co., New York, 1937, p. 359, 360, 368.
4. Brown, D. A. și Hudson, R. F., J. Chem. Soc., **1950**, p. 1729.
5. Pecsok, R. și Vary, E., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 289.
6. Vidar—Madjar, C. și Guichon, G., J. Chromatog. Sci., **9**, 1971, p. 664.
7. Steinbach, F. și Hiltner, K., Z. Phys. Chem., N. F., **83**, 1973, p. 126.
8. Steinbach, F., Schmidt, H. H. și Zobel, M., în „Catalysis, Heterogenous and Homogenous", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1975, p. 417.
9. Steinbach, F. și Schmidt, H. H., J. Catalysis, **39**, 1975, p. 190.



PETRU BALTĂ
DOREL RADU

Estimarea teoretică a influenței distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlelor silicatice

D.C. 666.112

The authors devised original methods for the computation of the properties of different kinds of glass and of melts by taking into consideration the distribution of polymers. They evidenced the possibility of correlating the structures of the melts and glasses to the respective properties. Moreover, the results are given of the use of new methods for the computation of the properties of melted and vitreous sodium metasilicate finding a good agreement between the calculated and experimental values. On this basis, using a varied distribution, computations have been devised for establishing the influence they exercise on some of the properties of vitreous and melted sodium metalicate. The results achieved are most conclusive; modifications have been established of the values depending on properties and distribution (in percentages or tenths of percentages). The authors likewise compared the values obtained for density with some experimental data and they found a satisfactory relevant agreement. The influence of the polymer distribution on properties proves to be a complex phenomenon requiring further efforts for its complete elucidation.

Rolul structural al distribuției polimerilor în sticle a fost arătat într-o serie de lucrări relativ recente [1, 2]. Această caracteristică structurală importantă, dependentă de echilibrul chimic din topitură, se reflectă în proprietățile sticlelor topite și rigide. Se pare că aceasta este în prezent singura posibilitate concretă de corelare a structurii cu proprietățile sticlelor.

Deoarece determinarea experimentală a distribuției polimerilor în sticle întîmpină încă dificultăți, într-o serie de lucrări se face apel în mod direct sau indirect la datele teoretice privind distribuția, pentru a înțelege în special modul în care condițiile topirii influențează asupra proprietăților. Unul dintre autori a explicat pe această cale influența conținutului de cioburi din amestecul de materii prime asupra proprietăților sticlelor obținute [3] și, de asemenea, influența condițiilor de topire asupra procesului de separare a microfazelor [4]. Recent, autorii acestei lucrări au arătat posibilitatea calculării proprietăților sticlelor [5], precum și a topiturilor [6], ținînd seamă de distribuția polimerilor.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele aplicării acestor posibilități de calcul pentru estimarea influenței distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlelor și a topiturilor.

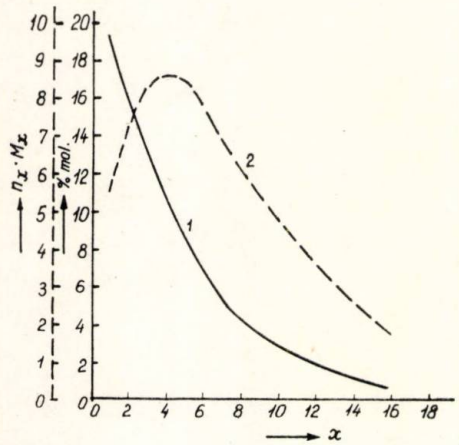


Fig. 1. Distribuția calculată a polimerilor în metasilicatul de sodiu:
1 — numerică; *2* — masică.

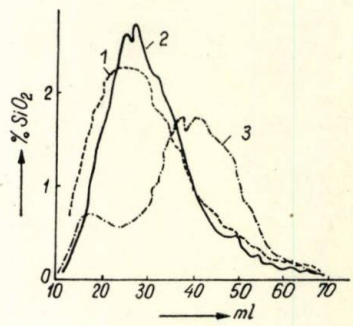


Fig. 2. Distribuția masică a polimerilor în metasilicatul de sodiu, determinată experimental cu ajutorul cromatografiei de lichide:
1 — probă topită la 1290°C timp de 8 ore; *2* — timp de 2 ore; *3* — timp de 30 min.
Pe ordonată se dă concentrația SiO_2 în fracțiunile de cîte 1 ml colectate la ieșirea din coloană. Pe abscisă este trecut volumul corespunzător de eluent.

1. Distribuția polimerilor în metasilicatul de sodiu

A fost ales metasilicatul de sodiu datorită faptului că numărul de specii de molecule prezente în topitură este mic. Ca urmare, calculele sînt relativ simple, asigurîndu-se o aproximație satisfăcătoare prin luarea în considerație a numai 16—25 specii de molecule, reprezentînd peste 97% molare.

În figura 1 se prezintă distribuția polimerilor în metasilicatul de sodiu, obținută prin calcul [7] și exprimată sub formă de distribuție masică, curba *2*, și de distribuție numerică, curba *1*.

Într-o lucrare anterioară [2] s-a pus în evidență, cu ajutorul cromatografiei de lichide, modul în care depinde distribuția polimerilor în metasilicatul de sodiu de durata menținerii topiturii la temperatura de topire (fig. 2). Deoarece nu s-a putut realiza o calibrare corespunzătoare, datele obținute au numai un caracter semicantitativ. Din această cauză, în cele ce urmează au fost utilizate curbele de distribuție numerică teoretice prezentate în figura 3. Curba *1* corespunde echilibrului chimic, respectiv curbei din figura 1. Pentru celelalte curbe alura a fost stabilită prin comparație cu cele din figura 2, avîndu-se grijă ca suprafețele închise să fie egale cu cea de sub curba *1*. Cifrele reprezentînd distribuția numerică, corespunzătoare curbelor din figura 3, sînt prezentate în tabelul 1. Ele au fost utilizate în calculele următoare.

2. Calcularea proprietăților sticlei solide în funcție de distribuția polimerilor

După cum se știe, calculul proprietăților sticlelor pe baza compoziției oxidice se face, în general, cu ajutorul unor formule aditive simple de tipul:

$$P_j = \sum_{i=1}^{n} f_{ij} \cdot p_i \qquad (1)$$

în care P reprezintă valoarea proprietății j, f — factorii corespunzători proprietății j și oxidului i, p_i — concentrația oxidului i exprimată în procente gravimetrice

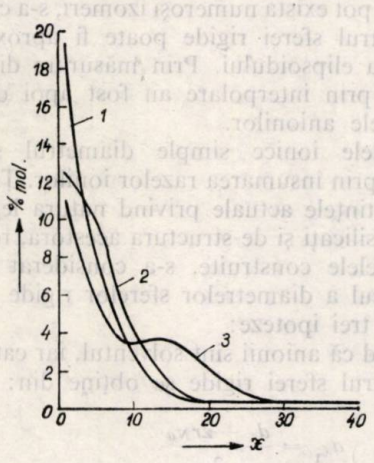


Fig. 3. Curbele teoretice de distribuție numerică calculate pentru metasilicatul de sodiu:
1 — curba de echilibru; *2* — curbă apropiată de echilibru; *3* — curbă depărtată de echilibru.

Tabelul 1

DATELE NUMERICE (% mol.) PENTRU CURBELE DE DISTRIBUȚIE TEORETICE DIN FIGURA 3. (x ESTE NUMĂRUL DE ATOMI DE SILICIU DIN MOLECULĂ)

x	Curba 1	Curba 2	Curba 3
1	19,3	12,4	10,9
2	15,5	11,8	9,3
3	12,6	11,1	8,0
4	10,2	10,3	6,6
5	8,2	9,4	5,7
6	6,7	8,4	5,4
7	5,4	7,0	4,6
8	4,4	6,0	3,3
9	3,6	4,6	3,2
10	2,9	4,1	3,3
11	2,3	3,3	3,4
12	1,8	2,8	3,5
13	1,5	2,4	3,6
14	1,2	1,9	3,9
15	0,9	1,1	3,5
16	0,7	0,8	3,4
17	se neglijează		3,1
18			2,8
19			2,4
20			2,0
21			1,6
22			1,2
23			1,0
24			0,8
25			0,7

sau în alte moduri, iar n este numărul de oxizi componenți. În cazul general, formula (1) nu ia în considerație decît compoziția. Pentru a mări concordanța dintre valorile calculate și cele obținute experimental, diferiți cercetători au încercat să țină seama și de unele transformări structurale folosind mai multe valori ale factorului f_j pentru același oxid, în funcție de concentrația acestuia sau de rapoartele dintre diferiți oxizi.

Fiind demonstrată, însă, existența distribuției polimerilor este normal să se ia în considerare la calculul proprietăților și acest parametru structural de bază.

În acest scop se calculează mai întîi, cu ajutorul formulei (1), valoarea proprietății pentru fiecare specie de polimer prezentă în sticlă, conform distribuției calculate anterior. Valoarea proprietății sticlei se obține făcînd o medie ponderată a proprietăților

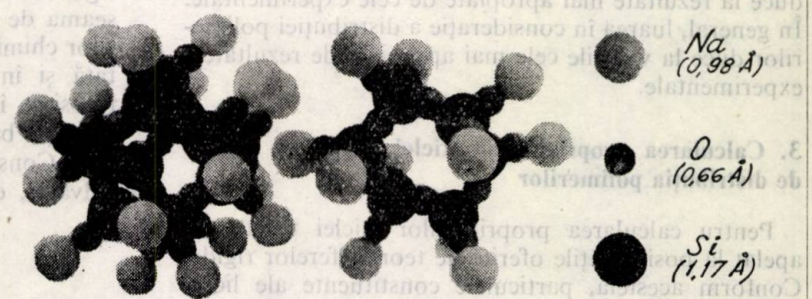


Fig. 4. Modelele moleculelor de silicați construite, de la stînga la dreapta: $Si_{12}O_{33}Na_{18}$; $Si_6O_{18}Na_{12}$; dimensiunile atomilor ce intră în structură.

speciilor polimere pe baza ponderii acestora conform distribuției:

$$P_j = \sum_{x=1}^{x_l} P_{jx} \cdot C_x \qquad (2)$$

în care P_{jx} este valoarea proprietății j a speciei x calculată cu relația (1), C_x — concentrația în procente molare a speciei x iar x_l — valoarea maximă a lui x la care se limitează calculul și care se determină stabilind concentrația minimă la care mai este utilă luarea în considerație a influenței unei specii de polimer asupra proprietății.

Modul de calcul prezentat a fost aplicat la sticla de metasilicat de sodiu care, așa cum s-a arătat, are un număr mic de specii polimere.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Pentru comparație, densitatea a fost calculată și cu

Tabelul 2

Proprietatea	Metoda de calcul	Valoarea	
		calculată	experimentală
Densitatea	Appen (+)	2,652	2,566 (11)
	Demkina (++)	2,654	2,570 (12)
	M.P.% mol. (+)	2,625	
	M.P. % gr. (+)	2,574	
	M.P. % gr. (++)	2,570	
Coeficientul de dilatare termică	Silvermann (.)	$2{,}18.10^{-5}$	$1{,}85.10^{-5}$
	Schott (..)	$1{,}90.10^{-5}$	
	M.P.% gr. (.)	$2{,}08.10^{-5}$	
	M.P. % gr. (..)	$1{,}83.10^{-5}$	

(M.P. = metoda proprie de calcul).

formulele stabilite de Appen [8] și Demkina [9]. În cazul coeficientului de dilatare termică au fost utilizați factorii f_i propuși de Silvermann și Schott [10], dîndu-se de asemenea și valorile obținute prin folosirea formulei aditive simple (1). Pe ultima coloană se dau valorile experimentale găsite în literatură [11, 12].

Se constată, cum era de așteptat, că rezultatele obținute prin metoda proprie sînt influențate de valorile f_i utilizate. Pentru metasilicatul de sodiu par mai convenabile valorile f_i date de Demkina pentru densitate și de Schott pentru calcularea coeficientului de dilatare termică. Se remarcă, de asemenea, că utilizarea concentrației în procente gravimetrice duce la rezultate mai apropiate de cele experimentale. În general, luarea în considerație a distribuției polimerilor duce la valorile cele mai apropiate de rezultatele experimentale.

3. Calcularea proprietăților sticlei topite în funcție de distribuția polimerilor

Pentru calcularea proprietăților sticlei topite s-a apelat la posibilitățile oferite de teoria sferelor rigide. Conform acesteia, particulele constituente ale lichidelor simple sînt asimilate unor sfere, și pe baza acestui model s-a elaborat o ecuație de stare [13]:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1 + y + y^2}{(1 - y)^3} \qquad (3)$$

în care $y = \frac{\pi a^3 N}{6V}$ (4)

a fiind diametrul sferei rigide, N — numărul lui Avogadro, iar V — volumul molar. Această ecuație permite deducerea unor corelații între diametrul sferelor rigide și unele proprietăți ale lichidului respectiv.

Astfel, coeficientul de dilatare termică se obține din relația:

$$\alpha = \frac{1 - y^3}{T(1 + 2y)^2} \qquad (5)$$

Pentru compresibilitate există relația:

$$\beta = \frac{V(1 - y)^4}{RT(1 + 2y)^3} \qquad (6)$$

Pentru tensiunea superficială:

$$\sigma = \frac{hT}{4\pi a^3}\left[\frac{12y}{1 - y} + \frac{18y^2}{(1 - y)^2}\right] = \frac{Pa}{2} \qquad (7)$$

Teoria a fost aplicată cu rezultate interesante și la lichide complexe, cum sînt topiturile fosfatice [14] și silicatice [15].

Ideea nouă constă în utilizarea teoriei sferelor rigide ținînd seamă și de distribuția polimerilor. Prima problemă ce trebuie rezolvată o constituie determinarea diametrelor sferelor rigide ce compun topitura. Pentru aceasta au fost construite modelele spațiale ale moleculelor SiO_4Na_4, $Si_6O_{18}Na_{12}$ și $Si_{12}O_{33}Na_{18}$, folosind bile din polistiren expandat cu razele proporționale cu razele covalente ale atomilor de siliciu și oxigen și cu raza ionică a sodiului (scara a fost 1Å = 1,5 cm). La construirea modelelor s-a considerat că moleculele cu mai mult de 5 atomi de siliciu conțin cicluri de cîte 6 atomi de siliciu, care prezintă stabilitatea maximă, deși în realitate pot exista și cicluri cu un număr diferit de atomi de siliciu. Unghiurile Si—O—Si au fost considerate ca avînd în medie valoarea de 140°. Cu excepția ortosilicatului, care poate fi considerat sferic, celelalte molecule au o formă apropiată de cea a unui elipsoid. Ținînd seamă că pot exista numeroși izomeri, s-a considerat că diametrul sferei rigide poate fi aproximat prin axa mare a elipsoidului. Prin măsurare directă pe modele sau prin interpolare au fost apoi determinate diametrele anionilor.

Pentru lichidele ionice simple diametrul sferei rigide se obține prin însumarea razelor ionilor. Ținînd seama de cunoștințele actuale privind natura legăturilor chimice în silicați și de structura acestora, reflectată și în modelele construite, s-a considerat utilă folosirea în calcul a diametrelor sferelor rigide obținute pe baza a trei ipoteze:

1. Considerînd că anionii sînt solventul, iar cationii solvatul, diametrul sferei rigide se obține din:

$$a_{x_1} = \frac{d_x + 2r_{Na}}{2} \qquad (8)$$

în care $a_{x_{(1)}}$ este diametrul sferei corespunzînd speciei de molecule cu x atomi de siliciu, conform ipotezei (1), iar d_x este diametrul anionului măsurat pe model sau determinat prin interpolare.

2. La fel ca mai sus, dar considerînd că atomul de oxigen nepuntat este ionic, deci diametrul anionului ($d_{x(2)}$) include raza ionică (şi nu pe cea covalentă, ca mai sus) a acestei specii de oxigen.

3. Neglijînd cationii, care sînt foarte mici faţă de anioni şi considerînd că aceştia sînt în contact cu alţi anioni de aceeaşi specie, se obţine:

$$a_{x(3)} = \frac{2d_x}{2} \qquad (9)$$

Drept criteriu pentru selectarea celei mai corecte dintre aceste trei ipoteze este apropierea valorilor calculate ale proprietăţilor de cele experimentale.

Folosirea ecuaţiilor (5), (6) şi (7) necesită cunoaşterea lui y. Deoarece experimentarea metodei de calcul descrise s-a început prin calcularea coeficientului de dilatare termică şi în literatura de specialitate au fost găsite valori ale coeficientului de dilatare termică a topiturii de metasilicat pentru 1400°C, a fost necesară calcularea valorii y pentru această temperatură. Volumele molare au fost calculate pe baza maselor moleculare ale speciilor de molecule conform distribuţiei şi a densităţilor la 1400°C corespunzătoare topiturilor de compoziţia respectivă, obţinute prin interpolarea datelor publicate de T i c k l e [12]. Sînt necesare, de asemenea, diametrele sferelor rigide la 1400°C. S-a considerat că anionii silicatici sînt stabili în topitură şi deci se dilată ca nişte solide. Ca urmare, s-au putut calcula coeficienţii de dilatare termică pentru fiecare specie cu ajutorul unei formule aditive simple [9] şi apoi diametrul dilatat al fiecărei sfere rigide la 1400°C. În felul acesta a devenit posibilă obţinerea valorii lui y pentru 1400°C.

Avînd toate mărimile necesare, s-a calculat cu ajutorul relaţiei (5) coeficientul de dilatare termică la 1400°C pentru fiecare specie de polimeri prezentă în metasilicat. Coeficientul de dilatare termică al întregei topituri se obţine calculînd o medie ponderată a valorilor pentru diferite specii, conform distribuţiei.

În acest stadiu al calculului s-a făcut o încercare de a se lua în consideraţie faptul că, în realitate, în cazul ipotezei (3), o moleculă de o anumită specie poate fi în contact cu o moleculă din oricare din speciile prezente, rezultînd astfel o modificare a diametrului calculat al sferei rigide. Deoarece tratamentul exact al acestei probleme este dificil, s-a utilizat numai probabilitatea ca o moleculă dată să aibă ca vecin o moleculă de aceeaşi specie. Această probabilitate este proporţională cu numărul de molecule din specia dată prezente în amestec. Ca urmare, în cazul ipotezei (3), media ponderată a fost calculată cu formula:

$$\alpha = \frac{\sum_{x=1}^{x_1} \alpha_x p_x C_x}{\sum_{x=1}^{x_1} p_x C_x} \qquad (10)$$

în care p_x este concentraţia speciei x, % gr. iar C_x — concentraţia, % mol. Mărimea α_x este coeficientul de dilatare termică a speciei x la 1400°C.

Rezultatele obţinute pe baza tuturor celor trei ipoteze pot fi considerate cu totul satisfăcătoare. Astfel, conform primei ipoteze s-a obţinut valoarea $27{,}6.10^{-5}$ K^{-1}, conform celei de-a doua $18{,}4.10^{-5}$ K^{-1}, iar conform celei de-a treia $12{,}4.10^{-5}$ K^{-1}. Toate aceste valori sînt comparabile cu valoarea experimentală $12{,}6 \pm 0{,}05.10^{-5}$ K^{-1} [12]. Modul de calcul pe baza ipotezei (3) duce la valoarea cea mai apropiată (practic identică) de cea obţinută experimental. Se deduce, deci, că ideile care au stat la baza acestei ipoteze sînt cele mai apropiate de realitate. Ca urmare, celelalte proprietăţi au fost calculate pe baza ipotezei (3).

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 3. Deşi pentru celelalte proprietăţi nu au fost găsite pînă în prezent în literatura de specialitate valorile pentru 1400°C, ci pentru alte temperaturi, se poate constata că valorile calculate sînt comparabile şi verosimile.

Tabelul 3

COMPARAREA UNOR VALORI CALCULATE ŞI EXPERIMENTALE ALE PROPRIETĂŢILOR METASILICATULUI DE SODIU, LA 1400°C

Proprietatea	Calculată	Experimentală
Coeficientul de dilatare termică, K^{-1}	$12{,}4.10^{-5}$	$12{,}6.10^{-5}$
Compresibilitate, cm^2dyn^{-1}	$13{,}2.10^{-12}$	$5{,}9.10^{-12}$ (la 1200°C)
Tensiune superficială, $dyn \cdot cm^{-1}$	170	305 (la 1350°C)

4. Estimarea prin calcul a influenţei distribuţiei polimerilor asupra proprietăţilor

Metodele de calcul al proprietăţilor sticlei şi topiturilor prezentate au fost folosite pentru obţinerea de informaţii asupra modului în care modificarea distribuţiei influenţează asupra proprietăţilor. În acest scop au fost folosite cele trei distribuţii prezentate în figura 3 şi în tabelul 1.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 4 numai sub formă de diferenţe, exprimate în procente,

Tabelul 4

VALORILE UNOR PROPRIETĂŢI CALCULATE LA TREI DISTRIBUŢII DIFERITE (DIFERENŢA ÎN % FAŢĂ DE DISTRIBUŢIA DE ECHILIBRU 1 CONSIDERATĂ 100 %)

Proprietatea	1	2	3
Densitatea, g/cm^3	100	−1	−2
Modulul Young, kg/mm^2	100	+1	+2
Coeficientul de dilatare termică, $K^{-1} \cdot 10^7$	100	−3	−9
Permitivitatea	100	−3	−7
Coeficientul de dilatare termică al topiturii, $K^{-1} \cdot 10^5$	100	−18	−26
Compresibilitatea, $cm^2dyn^{-1} \cdot 10^{12}$	100	−29	−41
Tensiunea superficială $dyn \cdot cm^{-1}$	100	+19	+57

față de valorile obținute pentru distribuția de echilibru considerată 100%. În cazul sticlei solide, calculul s-a extins și pentru alte două proprietăți, și anume: modulul de elasticitate și permitivitatea dielectrică.

Se constată că modificarea distribuției determină modificări importante ale proprietăților de la 1 la 9% în cazul sticlei și pînă la 57% în cazul topiturilor.

5. Discuții

Ambele căi de luare în considerare prin calcul a influenței distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlelor și topiturilor s-au dovedit fructuoase.

Influența distribuției cu două maxime care poate apărea numai în condiții mult diferite de echilibrul chimic, cum sînt cele din primele momente ale procesului topirii, era de așteptat datorită caracterului ei neobișnuit. Se poate remarca, însă, că și în condițiile cînd topitura este mai apropiată de echilibru, deci diferența față de echilibru este mai mică, influența asupra proprietăților este importantă.

Așteptînd, ca în viitorul apropiat, să se poată face un studiu experimental direct al acestui fenomen, în prezent este totuși posibilă compararea datelor teoretice obținute în această lucrare cu cele experimentale din lucrarea [3]. În lucrarea menționată s-a arătat faptul că, în condiții de topire practic identice, conținutul de cioburi din amestecul de materii prime determină modificarea unor proprietăți. Fenomenul a fost explicat prin modificarea distribuției polimerilor datorită reactivității chimice mai reduse a cioburilor, care din punct de vedere chimic sînt un amestec de săruri, față de cea a SiO_2 (oxid acid) și a Na_2O (oxid bazic). Din aceste motive, în prezența cioburilor, SiO_2 se „asimilează" mai încet, și deci topitura va avea, după același timp de menținere la o temperatură dată, o distribuție diferită în funcție de conținutul de cioburi. Sticla studiată a fost o sticlă industrială complexă. În aceste condiții se constată o modificare a densității în funcție de conținutul de cioburi cu pînă la 1,6%, iar teoretic s-au obținut modificări față de distribuția de echilibru de 1—2%. Rindone [1], lucrînd cu o sticlă mai simplă, găsește modificări ale densității, în funcție de durata topirii, de ordinul a 0,1%.

Se poate constata că, deși este vorba de sticle foarte diferite, iar condițiile de topire luate în considerare sînt și ele mult diferite, rezultatele sînt în concordanță satisfăcătoare.

Se constată, de asemenea, influența destul de puternică a distribuției asupra coeficientului de dilatare termică a sticlei solide și deosebit de puternică asupra aceleiași proprietăți a sticlei topite. Și celelalte proprietăți calculate se dovedesc sensibile la modificarea distribuției polimerilor.

Pe baza acestor date, influența distribuției polimerilor asupra proprietăților apare într-o lumină mai apropiată de cea reală, dovedindu-se un fenomen complex care necesită noi eforturi pentru a fi cunoscut și înțeles corect.

6. Concluzii

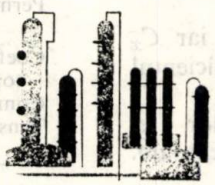
Pe baza unor metode originale de calcul al proprietăților sticlelor și topiturilor prin luarea în considerare a distribuției polimerilor, autorii au estimat teoretic influența variației distribuției, de exemplu în funcție de condițiile topirii, asupra proprietăților.

Rezultatele obținute sînt în concordanță satisfăcătoare cu puținele date experimentale disponibile în acest domeniu.

Influența distribuției polimerilor asupra proprietăților se dovedește a fi un fenomen complex, pentru a cărui cunoaștere sînt necesare noi eforturi.

Bibliografie

1. Baltă, P. și Baltă, E. „Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State", Ed. Academiei R.S.R. și Abacus Press, București, Romania — Tunbridge Welles Anglia, 1976.
2. Baltă, P., Baltă, E. și Ceaușescu, V., J. Non-Crystalline Solids, **20**, 1976, p. 323—348.
3. Baltă, P. și Stoicănescu, C., Industria Ușoară, **10**, 1971, p. 621.
4. Baltă, P., Verres et Refractaires, **28**, 1974, p. 49—53
5. Baltă, P. și Radu, D., Materiale de Construcție, nr. 4, 1976, p. 223.
6. Baltă, P. și Radu, D., Rev. Roumaine de Chim. **22**, nr. 4, 1977, p. 525.
7. Baltă, P., Rev. Roumaine de Chim., **17**, 1972, p. 969.
8. Appen, A. A., „Himia stekla", Izd. Himia, Leningrad 1970.
9. Demkina, L. I., „Isledovanie zavisimosti svoistv stekol ot ih sostava", Moscova, 1958.
10. Mazurin, O. V. și colab. „Teplovoe rassirenie stekla", Izd. Nauka, Leningrad 1969.
11. Evstropiev, K. S., Toropov, N. A. „Himia kremnia i fiziceskaia himia silicatov", Moscova, 1950.
12. Tickle, R. E., Physics and Chemistry of Glasses, **8**, nr. 3, 1967, p. 114.
13. Reiss, H., Frisch, H. L., J. Chem. Phys., **31**, 1959, p. 369.
14. Boyer, A. J. G., Fray, D. J. și Meadowcraft, T. R., Phys. Chem. Glasses, **8**, 1967, p. 96
15. Fray, D. J., Phys. Chem. Glasses, **11**, 1970, p. 219
16. Bezborodow, M. A. și colab. Diagrami stekloobrazuiușcih sistem, Beloruskii Politechn. Inst., Minsk, 1959, p. 84.
17. Baltă, P. și Radu, D., „Proceedings of the XI-th International Congress on Glass", **I**, Praga 1977, p. 59.



ELENA CĂȚOIU

Metode de caracterizare a oxizilor metalici policristalini

D. C. 669.712:543.422.4

The author used electron microscopy, X-ray diffraction and infrared spectra to study, that is, to characterize in depth and compound technologies for the manufacture of ZrO_2, powder for electro-ceramic applications.

Tehnologiile de obținere a oxizilor metalici policristalini — materiale cunoscute din cele mai vechi timpuri — continuă și astăzi să stîrnească interesul oamenilor de știință și al inginerilor tehnologi în vederea realizării cu ajutorul lor a unor materiale cu proprietăți din ce în ce mai deosebite pentru aplicații în domeniile importante ale tehnicii moderne. Proprietățile lor electrice speciale stau la baza aplicațiilor în domeniul izolatoarelor, dielectricilor, materialelor piezoelectrice și al semiconductorilor; proprietățile lor magnetice au dus la obținerea unui larg sortiment de ferite. Proprietățile optice sînt folosite în tehnica laserilor, a modulatoarelor, a ferestrelor pentru radiații infraroșii etc. Modulul înalt de elasticitate și duritatea unor oxizi au dus la aplicații speciale în domenii în care se cer coeficienți de dilatare extrem de mici, cînd există variații termice extrem de mari etc.

Utilizarea acestor materiale a cunoscut o creștere și mai rapidă după anii 1960, odată cu dezvoltarea electroceramicii, care folosește ca materii prime o gamă largă de oxizi metalici policristalini, ca, de exemplu: oxizi de titan, de zirconiu, de fier, de aluminiu, de mangan, de pămînturi rare etc., toate în sorturi foarte variate, pentru utilizări tot atît de variate.

Problema obținerii acestor oxizi este dificilă iar practica obținerii prin tatonări nenumărate nu mai este permisă în ritmul actual de dezvoltare.

De aceea, este necesar ca, odată cu abordarea studierii tehnologiilor de obținere a unora din acești oxizi, să se efectueze și un studiu asupra variației proprietăților în funcție de tehnologia de fabricație.

Proprietățile materialelor electroceramice sînt strîns determinate de calitatea pulberilor oxidice folosite ca materii prime. La rîndul ei calitatea acestora este strîns legată de o serie de factori și anume:

— chimici: compoziție, impurități, higroscopicitate;

— fizici: structură cristalină, rezistivitate electrică, conductivitate termică, rezistență mecanică, porozitate, densitate, suprafață specifică, coeficient de dilatare etc.

— geometrici: forma particulei, dimensiunea particulei, distribuția acestor dimensiuni.

★

În cele ce urmează se va trata despre acești factori, despre modul cum se pot pune în evidență, cum s-au caracterizat pulberile și cum informațiile culese prin metodele de analiză respective au furnizat date pentru îmbunătățirea tehnologiilor.

Factorii chimici. Impuritățile oxizilor ce intră în compoziția materialelor electroceramice au constituit o problemă mult discutată. Cercetările din ultimii ani, bazate pe mijloace noi de analiză, au demonstrat, însă, că o puritate foarte avansată nu este necesară decît în cazuri cu totul speciale. În general, o puritate în jur de 99% este satisfăcătoare; uneori, anumite impurități sînt chiar necesare. Impuritățile pot mări sau micșora conductivitatea electrică sau termică, pot cauza creșterea simetrică sau, dimpotrivă, discontinuă a cristalului, pot influența rezistența mecanică prin porii formați sau prin formarea de faze suplimentare.

Factorii fizici. Fiecare oxid utilizat pentru un anumit fel de ceramică are structura sa bine stabilită: cubic, monoclinic, hexagonal etc. Cristalele pot fi, însă, bine formate sau cu defecte. Pentru anumite cazuri, un anumit fel de defecte este necesar, alteori, cristalul trebuie să aibă o anumită simetrie. Un cristal de joasă simetrie se poate dilata într-o direcție și se poate contracta în alta. Unii oxizi de aluminiu trebuie să aibă cristale de foarte înaltă simetrie pentru a reduce la maximum coeficientul de dilatare. La fel, pentru majoritatea materialelor suprarefractare. Pulberile după sinterizare nu trebuie să aibă contracții peste 5—6%.

Densitatea volumetrică joacă un rol deosebit. Toate proprietățile dielectrice se îmbunătățesc cu creșterea acestei densități. Unele materiale ceramice de calitate superioară se obțin din pulberi densificate pînă la 99% din densitatea teoretică a cristalului perfect.

Porozitatea influențează direct rezistivitatea electrică și termică, precum și rezistența mecanică.

Conductivitatea termică a multor materiale electroceramice trebuie să fie destul de ridicată, pentru a le face rezistente la şocuri termice. Conductivitatea termică a oxizilor policristalini depinde de defectele de reţea, de mărimea cristalelor, de porozitate, impurităţi. Conţinutul în alcalii măreşte conductivitatea. Conductivitatea termică mai este sensibil afectată de porozitate, de mărimea şi orientarea porilor; creşte uşor, dar semnificativ cu diametrul mediu al particulelor cînd acestea descresc, de exemplu de la 10 la 2μ. Există o relaţie strînsă între densitate şi conductivitate termică.

Rezistivitatea electrică, ca şi cea termică, este influenţată aproximativ de aceiaşi factori. Prezenţa alcaliilor prin formare de faze vitroase în timpul sinterizării descresc considerabil rezistivitatea electrică specifică a oxizilor, în timp ce un conţinut în CaO sau MnO o fac să crească. Grăunţii fini au o rezistivitate mai mare decît particulele grobe. Constanta dielectrică a materialelor feroelectrice liniare este determinată de fenomenul de polarizare a materialului în cîmp electric. Constanta dielectrică şi factorul de pierderi în dielectric (tg δ) sînt caracteristicile de bază ale ceramicii feroelectrice. Acestea depind de orientarea preferenţială a cristalului în cîmp electric (simetrie de cristal), de impurităţi, de densitate, de grupări OH legate.

Rezistenţa mecanică este legată de dimensiunea cristalitelor, de porozitate, de unele impurităţi ce pot forma faze vitroase, de densitate. Rezistenţa descreşte exponenţial cu creşterea porozităţii. Dimensiunea de cristal afectează rezistenţa, cristalele mai fine avînd rezistenţă mai mare. Legăturile intercristaline trebuie să fie la fel de puternice ca cele intracristaline, deoarece în timpul tratamentelor termice apar fenomene de contracţie datorită rearanjării particulelor. Intensitatea contracţiei asociată cu reacţia de deshidratare în timpul tratamentului termic este foarte diferită în funcţie de natura legăturii grupărilor OH în solid, de structura cristalină a hidratului iniţial, a fazelor intermediare. Un studiu ATD şi TG este foarte important şi absolut necesar pentru urmărirea comportării oxizilor.

Factorii geometrici. Aceştia sînt factorii preponderenţi în obţinerea unor performanţe în domeniul electroceramicii. Dimensiunea şi forma particulelor constituie cheia procesului de sinterizare. Se ştie că o pulbere de aceeaşi compoziţie chimică şi structură cristalină se comportă diferit la sinterizare, dacă dimensiunea, forma particulelor şi modul în care se produce aglomerarea acestora sînt diferite. Mărimea particulelor determină energia liberă de suprafaţă, care este forţa conducătoare a procesului de sinterizare. În majoritatea cazurilor, forma particulelor trebuie să permită o densitate de presare de cel puţin 50% pentru a se obţine după sinterizare peste 95%, din densitatea ideală a cristalului perfect. Cu cît particulele sînt mai fine şi de forme mai neregulate, cu atît dificultăţile în ceea ce priveşte atingerea calităţii sînt mai mari.

★

În prezent nu se poate stabili o tehnologie de obţinere a oxizilor metalici policristalini şi nu se poate urmări comportarea acestora în tehnologia de fabricaţie a materialelor electroceramice, fără a se cunoaşte rolul fiecăreia dintre proprietăţile enumerate şi modul lor de caracterizare.

Metodele curente de analiză sînt cele menţionate în continuare, enumerate oarecum în ordinea importanţei, iar încercarea de a renunţa la unele dintre acestea poate duce la confuzii şi erori:

— microscopia electronică asociată cu difracţia de electroni;

— difracţia de raze X comparată cu difracţia de electroni;

— spectroscopie de absorbţie în infraroşu;

— determinări de rezistivităţi electrice sau termice;

— măsurări de densităţi şi suprafeţe specifice;

— analize termodiferenţiale şi termogravimetrice.

Microscopia electronică prin transmisie (TEM) asociată cu difracţia de electroni aduce o serie de informaţii în ceea ce priveşte morfologia pulberii cristaline şi structura internă a ceramicii respective. De asemenea, dă indicaţii asupra porozităţii materialului. Microdifracţia de electroni permite determinări de structură efectuate chiar pe o singură particulă izolată. Analiza imaginilor şi a structurii inelelor de difracţie permite stabilirea fazei sau a fazelor în care este cristalizată pulberea şi verifică dimensiunile de micromonocristale cu cele stabilite prin analiza imaginii electronooptice.

Difracţia de raze X furnizează informaţii amănunţite în privinţa sistemului cristalin, parametrii reţelei cristaline, poate indica defectele de reţea, gradul de sinterizare.

Spectroscopia de absorbţie în infraroşu aduce informaţii asupra structurii moleculare, a legăturilor dintre atomi, asupra distorsiunilor apărute în reţeaua cristalină, asupra simetriei cristalului. De asemenea, pune în evidenţă prezenţa grupărilor OH care par a juca un rol important în fenomenul de polarizare în cîmp electric a materialului ceramic. Prezenţa acestor grupări se poate verifica şi prin spectre RES.

Rezistivitatea electrică aduce date noi asupra imperfecţiunilor reţelei cristaline şi a impurităţilor. Este una dintre metodele cele mai sensibile de determinare a pulberilor şi poate fi utilizată pentru orice domeniu.

Determinări de densităţi. Măsurarea densităţii este una dintre metodele cele mai directe şi uşoare care indică din primul moment prezenţa fie a unor impurităţi, fie a unor imperfecţiuni în reţeaua cristalină. (Impurităţile se verifică prin analiza spectrală de emisie). Determinarea densităţii se face în paralel prin cele 2 metode cunoscute:

— făcînd raportul dintre masă şi volum (densitate picnometrică);

— calculînd densitatea din constantele de reţea (densitatea roentgenografică). Prima metodă dă densitatea medie în volum mare, pe cînd cea de-a 2-a, densitatea reală a reţelei cristaline. Cele 2 densităţi pot fi egale numai în cazul cristalului perfect. Diferenţa dintre acestea aduce informaţii asupra imperfecţiunilor cristalului care se verifică prin difracţia de raze X.

★

Toate aceste metode au fost folosite de autori în caracterizarea aproape a tuturor oxizilor metalici

utilizați de industria noastră electronică, în definitivarea tehnologiilor de obținere a unora dintre acești oxizi putîndu-se astfel clarifica unele deficiențe în ceea ce privește aplicarea.

Pentru studiul comparativ prin microscopie electronică de transmisie și difracție de electroni, s-a lucrat pe un microscop electronic de tip JEM-120, la 100 kW tensiune de accelerare a fasciculului de electroni, la măriri variind între 100 000 X și 2 500 X.

Figurile 1 și 2 prezintă aspectul unei mostre de bioxid de zirconiu din import, de calitate superioară pentru dielectrici ceramici. Pulberea este formată din particule cu diametrul mediu cuprins între 0,1 și 0,3μ și este omogenă în privința formei și a dimensiunilor. Difracția în cercuri formate din puncte dovedește proveniența reflexiilor de la microcristalite, sistem monoclinic.

Comparativ, se prezintă aspectul TEM al unei pulberi tot de bioxid de zirconiu, care nu a corespuns pentru fabricația dielectricilor ceramici (fig. 3 și 4). Pulberea este formată din particule cu diametrul mediu variind între 0,01 și 0,3μ. Nu este omogenă în privința formei și a dimensiunii particulelor. Particulele reprezintă totuși microcristalite izolate cu muchii bine conturate. Difracția de electroni demonstrează că punctele de reflexie provin de la microcristalite bine formate, sistem monoclinic.

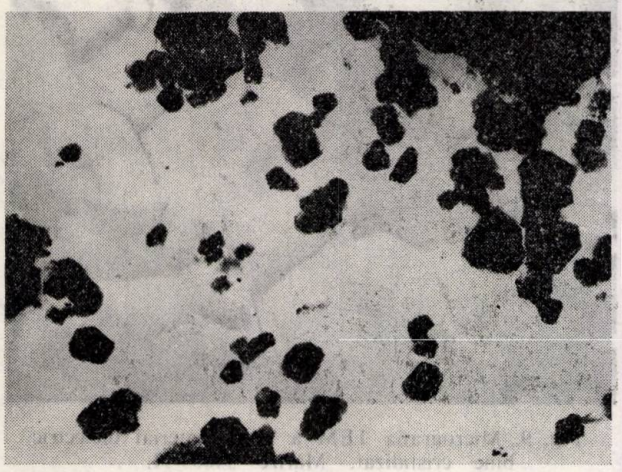


Fig. 1. Micrografia TEM a unei pulberi de ZrO_2 din import, utilizat în industria electronică. Mărire 29 600 X

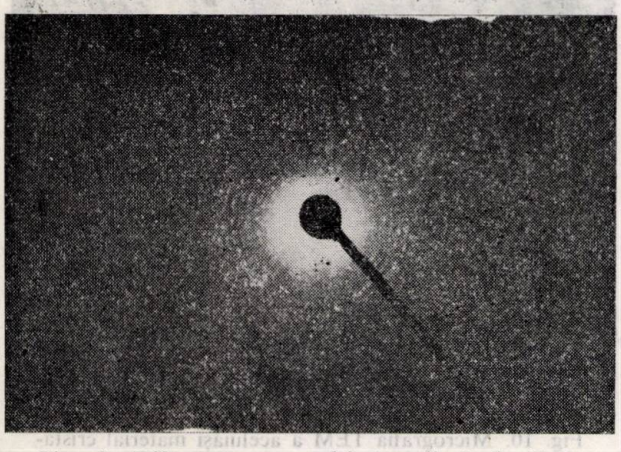


Fig. 2. Difractograma aceleiași pulberi de ZrO_2.

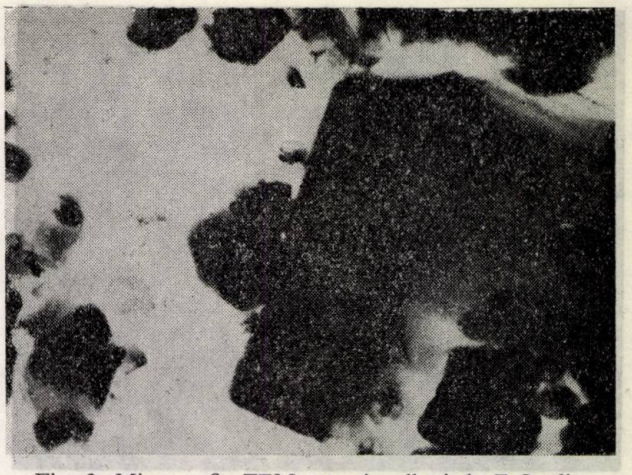


Fig. 3. Micrografia TEM a unei pulberi de ZrO_2 din import. Mărire 88 000 X.

Fig. 4. Difractograma aceleiași pulberi de ZrO_2.

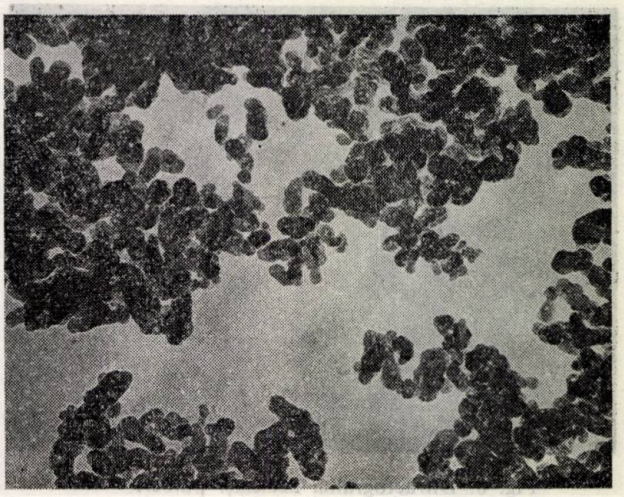


Fig. 5. Micrografia TEM a pulberii de ZrO_2 indigen. Mărire 160 000 X.

În figurile 5 și 6, se prezintă aspectul pulberilor de bioxid de zirconiu, obținut în laborator. Pulberea este foarte omogenă, cu particule submicronice cu diametrul mediu de 0,03μ. Particulele au forma unor folii foarte subțiri care se aglomerează prin suprapunere. Prezintă o micromonostructură asemănă-

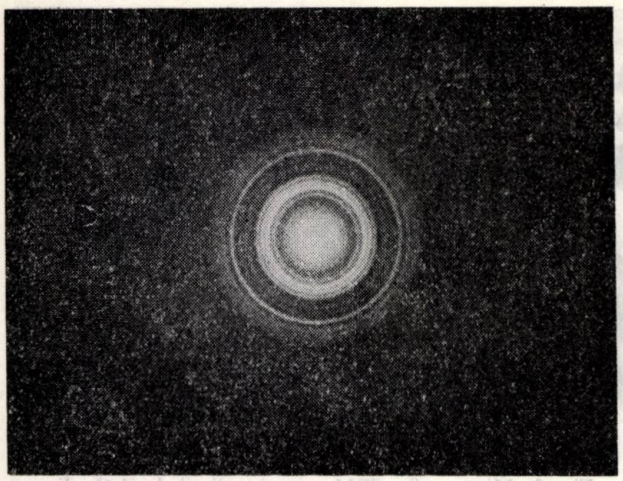


Fig. 6. Difractograma aceleiași pulberi de ZrO_2.

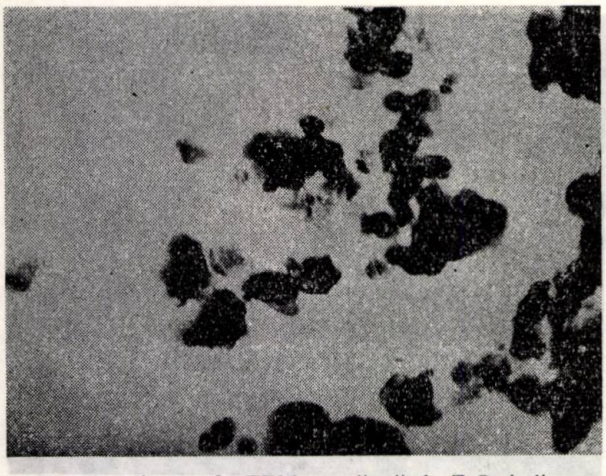


Fig. 7. Micrografia TEM a pulberii de ZrO_2 indigen, tehnologie îmbunătățită. Mărire 29 600 X.

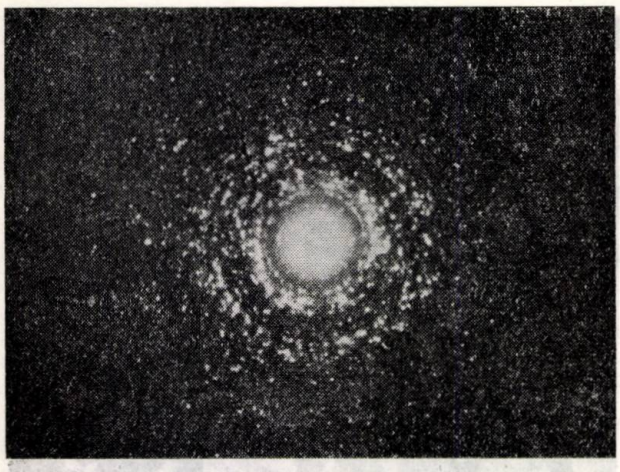


Fig. 8. Difractograma aceleiași pulberi.

toare cu o structură microporoasă. Imaginea difracției de electroni prezintă inele continue caracteristice reflexiilor provenite de la particule de mărimi submicronice, sistem monoclinic. Bioxidul de zirconiu prezentat nu a corespuns în fabricația dielectricilor ceramici. Finețea pulberii era mult prea mare, porozitatea era mare, și densitatea mică. El prezenta, însă, o calitate importantă: omogenitatea. Pe baza acestor informații, s-a trecut la modificarea unor parametri tehnologici. Rezultatele au fost surprinzătoare, imaginile electronooptice s-au apropiat foarte mult de cele ale mostrei din import, de calitate superioară, fapt confirmat și de către specialiști din industria electronică: bioxidul de zirconiu comportîndu-se bine în fabricația dielectricilor ceramici.

În figurile 7 și 8 se prezintă aspectul unei probe de bioxid de zirconiu cu calități îmbunătățite. După cum se poate vedea, dimensiunea cristalelor a crescut între 0,1 și 0,25 μ. Prezența franjelor de contrast pe fiecare particulă îi atestă monocristalinitatea. Imaginea difracției de electroni în puncte confirmă alcătuirea pulberii din cristalite simetrice bine definite.

Prin aceeași metodă de analiză electronooptică (TEM), s-a urmărit și calitatea dielectricilor ceramici pe bază de ZrO_2. În figurile 9 și 10 se dau două exemple de piese electroceramice pe bază de ZrO_2, în două variante: piese bune și piese rebutate. Figura 9 redă imaginea unui material caracterizat prin forme cristaline regulate, geometrice, separate de granițe bine conturate. Suprafețele cristalitelor de dimensiune mare prezintă striații caracteristice unei cristalizări evoluate. Piesa este bună. Figura 10 prezintă imaginea unei piese necorespunzătoare. Aspectul granițelor, cris-

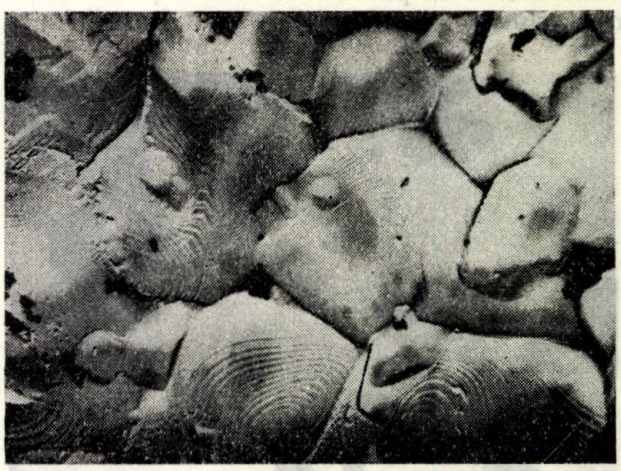


Fig. 9. Micrografia TEM a unui material dielectric bine cristalizat. Mărire 3400 X.

Fig. 10. Micrografia TEM a aceluiași material cristalizat necorespunzător. Mărire 3400 X.

talitele nedistinct conturate, precum şi lipsa striaţiilor indică o cristalizare puţin evoluată, din cauza nerespectării unor anumiţi parametri tehnologici.

În caracterizarea probelor prin difracţie de raze X, s-a luat în considerare parametrul D_{III} caracteristic:

ZrO_2 import, calitate superioară	729 Å
ZrO_2 primele şarje (1)	431 Å
ZrO_2 şarje îmbunătăţite (2)	791 Å

Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost efectuate la un aparat Perkin-Elmer Md. 225, în domeniul spectral 200—800 cm^{-1}, pe pastile de KBr de 0,5 mg. Spectrele sînt calitative.

Rezistivitatea electrică a probelor de ZrO_2 a fost măsurată pe un dispozitiv construit în ţară. Datele obţinute sînt următoarele:

ZrO_2 import, calitate superioară	$2{,}8.10^9\Omega$/cm
ZrO_2 primele şarje (1)	$1{,}7.10^7\Omega$/cm
ZrO_2 şarje îmbunătăţite (2)	$3{,}8.10^8\Omega$/cm

Densitatea

ZrO_2 d^{15} : 5,85—5,86 [19]

Densitatea volumetrică, a pulberilor de ZrO_2 determinată picnometric de către autori a avut următoarele valori:

ZrO_2 import 5,66 (96,7% din valoarea menţionată mai sus)
ZrO_2 primele şarje 3,78 (respectiv 65%)
ZrO_2 şarje îmbunătăţite 5,51 (respectiv 94,2%)

Concluzii

Folosirea mijloacelor noi de investigare, ca: microscopia electronică (MET şi MES), difracţia de raze X, spectroscopia de absorbţie în infra-roşu, spectroscopia RES sau RMN etc. permit obţinerea de noi produse, în gamă largă de sortimente, cu proprietăţi speciale impuse de cerinţele industriei moderne, perfecţionarea multor tehnologii, deschiderea de noi perspective în cercetările aplicative.

★

Pentru punerea la punct a metodelor de caracterizare complexă, prezentate în acest articol, au

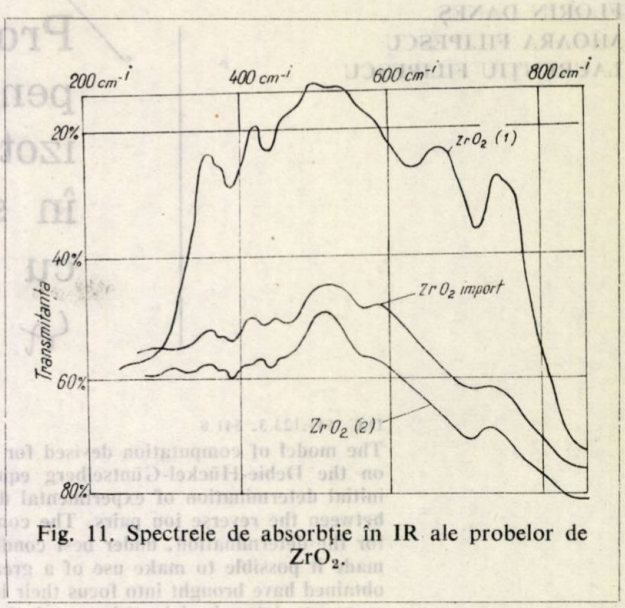


Fig. 11. Spectrele de absorbţie în IR ale probelor de ZrO_2.

colaborat un mare număr de specialişti din cadrul ICECHIM — Laboratorul de analize. Lucrările de microscopie electronică au fost efectuate de I.F.T.M. din cadrul Institutului Naţional de Fizică.

Bibliografie

1. Floyd, R., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 539.
2. Insley, R. H. şi Barczak, V.J., J.Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 1.
3. Rinoud, H., J. Am. Ceram. Soc., **48**, 1965, p. 376
4. Heffelfinger, R. G. Blosser., E. R. şi Henry, W. M., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 616
5. Livage, J., Doi, K. şi Mazières, C., J. Am. Ceram. Soc., **51**, 1968, p. 349
6. Rau, R. C., şi Glover, W. J., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 382
7. Devitt, N. T., şi Baum, W. L., J. Am. Ceram., Soc. **47**, 1964, p. 622
8. Rau, R. C., J. Am. Ceram., Soc., **47**, 1964, p. 179
9. Poster, A. R., Handbook of Metal Powders, New York, 1966.
10. * * * Electron Microscopy, 1, Canberra, 1974
11. Murat, M., Thermal Analysis, 3, 1971.
12. Hench, L. L., şi Dove, B. D., Physics of Electronic Ceramics, Part B, Ed. Birkhäuser, Basel, New York, 1972
13. Hippel, A., Molecular Science and Molecular Enginnering, M.I.T. Press, 1959.
14. Piatasik, R. S., Hasselman, D. P. H., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 50
15. * * * Alumina as Ceramic Material, Ed. Gritzen, London, 1972.
16. Fujiki, Y., şi Suzuky, Y., J. Cryst. Growth, **24/25**, 1974, p. 611.
17. Tareev, B., Physics of Electronic Materials, Moscova 1975.
18. Pascal, P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, **IX**, Ed. Masson, Paris, 1959.

FLORIN DANEȘ
MIOARA FILIPESCU
LAURENȚIU FILIPESCU

Program de calcul pentru determinarea parametrilor izotermei de solubilitate în sistemul apă — două săruri cu ion comun

D.C. 541.123.3: 541.8

The model of computation devised for solubility isothermal ternary systems, based on the Debie-Hückel-Güntselberg equations for activity coefficients, implies an initial determination of experimental data with regard to the interaction constants between the reverse ion pairs. The computation programme devised by the authors for the determination, under best conditions, of the interaction constant values has made it possible to make use of a great number of experimental data. The results obtained have brought into focus their inter-relatedness with the values of interaction constants determined by other methods which, moreover, allowed for computations of solubility polythermal ternary systems by means of a reduced number of experimental data. Moreover, the validity has been tested of the thermodynamic model put forward.

Plecînd de la ecuația Debye — Hückel — Günthelberg pentru determinarea coeficienților de activitate ai electroliților [1], s-a obținut un model termodinamic al izotermelor de solubilitate în sisteme ternare formate din apă și două săruri cu ion comun [2]. Modelul este aplicat pentru calculul curbelor de echilibru în sisteme ternare de tipul I în clasificarea lui Fitch [3], adică numai în cazul în care fazele solide stabile în echilibru cu soluția saturată sînt sărurile pure — anhidre sau eventual hidratate. Doi din cei patru parametri ai modelului — entalpiile libere reduse de dizolvare a sărurilor — pot fi eliminați prin introducerea solubilităților celor două săruri în apă. Astfel, din date experimentale rămîn de determinat numai doi parametri: constantele de interacțiune B_1 și B_2 dintre cele două perechi de ioni de semn contrar (B_{13} și B_{23} în lucrarea [2]).

În cadrul acestei lucrări autorii își propun elaborarea unui program de calcul pentru determinarea optimă a valorilor numerice B_1 și B_2 din datele experimentale, prin minimizarea erorii relative medii pătratice a concentrației totale calculate pe curba de solubilitate, la o proporție dată a celor două săruri în soluție.

1. Baza matematică a programului

Ecuația izotermei de solubilitate este [2]:

$$(Z_k + Z_3)\ln\frac{y}{s_k} + Z_3\ln x_k + B_k(y + yx_k - 2s_k) + B_j y(1 - x_k)\frac{Z_k}{Z_j} + DZ_kZ_3(Z_k + Z_3)\times \left\{\left[1 + \sqrt{\frac{2}{s_k(Z_k + Z_3)}}\right]^{-1} - \left[1 + \sqrt{\frac{2}{y[x_kZ_k + (1 - x_k)Z_j + Z_3]}}\right]^{-1}\right\} = 0 \quad (1)$$

în care: Z reprezintă valențe ionice în modul (indicii 1, 2 pentru ionul propriu sării *1* și, respectiv *2*, iar *3* pentru ionul comun); x — fracții echivalente în soluție ale ionilor proprii (x_1 — ionul 1; x_2 — ionul 2; $x_1 + x_2 = 1$); y — concentrația totală a soluției, val. ion comun/kg apă; s_1 și s_2 — solubilitățile celor două săruri pure în apă; indicii k și j, avînd valorile posibile 1 sau 2 ($k + j = 3$), corespund sării care precipită, respectiv care nu precipită (de exemplu, pe ramura de precipitare a sării 1, $k = 1$ și $j = 2$); D — constanta Debye — Hückel pentru logaritmii neperieni ai coeficienților molali de activitate; variația mărimii D cu temperatura în intervalul $t \in [0; 100°C]$ este reprezentată de funcția [2]:

$$D = 1{,}1327 + 1{,}498\cdot10^{-3}t + 1{,}19\cdot10^{-5}t^2 \quad (2)$$

De la un punct experimental la altul variază și y și x. Fiecare punct experimental (dacă se cunoaște solubilitatea s_k a sării pure) verifică o ecuație de tip (1), cu următoarele excepții:

— punctele extreme ($x_1 = 0$ sau $x_2 = 0$), corespunzînd solubilităților sărurilor pure, nu verifică nici o ecuație.

— punctul eutonic verifică zero, una sau două ecuații de tip (1), după numărul de valori cunoscute ale solubilității sărurilor pure.

În consecință, numărul N_E de ecuații de tip (1) este:

$$N_E = a_1(n_1 + b) + a_2(n_2 + b) \quad (3)$$

în care: $n_k (k \in \{1, 2\})$ este numărul de puncte experimentale pe „ramura k" a izotermei (ramura pe care sarea k se găsește în echilibru cu soluția saturată), exclusiv eutonicul și punctul sării pure, iar a_1, a_2 și b sînt indicii numerici de prezență pe izotermă a sării 1, sării 2 și, respectiv, punctului eutonic, indici care iau valorile 0 (nu) sau 1 (da).

Numărul de ecuații de tip (1) necesar pentru determinarea celor doi parametri necunoscuți (constantele

B_k) este egal cu 2. În funcție de numărul de ecuații disponibile din date experimentale, se disting trei situații:

a) $N_E < 2$ — sistem nedeterminat;

b) $N_E = 2$ — sistem liniar compatibil și determinat [cu excepția cazului improbabil cînd determinantul sistemului celor două ecuații de tip (1) este nul], permițînd calculul constantelor B_1 și B_2;

c) $N_E > 2$ — sistem liniar determinat, dar incompatibil. Valorile B_k se obțin prin minimizarea sumei pătratelor erorilor relative.

În cazurile *b* și *c* se pot obține valori ale parametrilor B_k, ceea ce permite calculul întregii curbe de solubilitate pe baza unor puncte experimentale izolate. Cazul *c* permite în subsidiar verificarea acurateței modelului fizic propus, prin calcularea diferenței relative $\left(\frac{y}{Y} - 1\right)$ dintre concentrația totală y, satisfăcînd ecuația (1), și valoarea experimentală Y la aceeași valoare x.

2. Optimizarea valorilor constantelor de interacțiune

Presupunînd că eroarea experimentală relativă a concentrației totale y este egal de probabilă în toate punctele experimentale și neglijabil de mică pentru solubilitățile sărurilor pure, valorile B_k optime se obțin în cazul „c" prin condiția:

$$\sum_{i=1}^{N_E} \left(\frac{y_i}{Y_i} - 1\right)^2 = \text{minim} \tag{4}$$

unde i este numărul de ordine al ecuației de tip (1). Deoarece ecuația (1) este implicită în y, această mărime este aproximată prin dezvoltarea în serie Taylor în jurul valorii Y_i a funcției $F_i(y)$, care reprezintă membrul stîng al ecuației (1):

$$F_i(y_i) \cong F_i(Y_i) + (Y_i - y_i)\left(\frac{\partial F_i}{\partial y}\right)_{y=Y_i} \tag{5}$$

de unde, observînd că prin definiție $F_i(y_i) = 0$:

$$y_i \cong Y_i - \frac{F_i(Y_i)}{\left(\frac{\partial F_i}{\partial y}\right)_{y=Y_i}} \tag{6}$$

Înlocuind y_i din ecuația (6), condiția (4) devine:

$$\sum_{i=1}^{N_E} W_i F_i^2 = \text{minim} \tag{7}$$

în care, cu indicele $k = k\,(i)$ și cu notația $x_{k,\,i} = X_i$:

$$F_i = m_i B_k + n_i B_j + p_i \tag{8}$$

m_i, n_i și p_i reprezentînd, respectiv:

$$m_i = Y_i(1 + X_i) - 2s_k \tag{9a}$$

$$n_i = Y_i(1 - X_i)\frac{Z_k}{Z_j} \tag{9b}$$

$$p_i = (Z_k + Z_3)\ln\left(\frac{Y_i}{s_k}\right) + Z_3 \ln X_i + \\ + DZ_kZ_3(Z_k + Z_3)\left(Q_k^{-1} - q_i^{-1}\right) \tag{9c},$$

în care:

$$Q_k = 1 + \left[\frac{s_k(Z_k + Z_3)}{2}\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{9d}$$

$$q_i = 1 + \left[\frac{Y_i(Z_kX_i - Z_jX_i + Z_j + Z_3)}{2}\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{9e}$$

iar pentru ponderea:

$$W_i = \left[Y\frac{\partial F_i}{\partial Y}\right]^{-2} \tag{10}$$

rezultă, prin derivarea relației (8):

$$W_i = (r_iB_k + n_iB_j + s_i)^{-2} \tag{11}$$

unde r_i și s_i sînt valorile derivatelor $dm/d\ln(Y)$ și $dp/d\ln(Y)$ pentru $Y = Y_i$:

$$r_i = Y(1 + X_i) \tag{12a}$$

$$s_i = Z_k + Z_3 - \frac{DZ_kZ_3(Z_k + Z_3)(q_i - 1)}{2q_i^2} \tag{12b}$$

în timp ce $dn/d\ln(Y)$ rămîne egal cu n.

Minimizarea relației (7) echivalează cu sistemul:

$$\sum_{i=1}^{N_E} W_iF_i\left(\frac{\partial F_i}{\partial B_1}\right) = 0 \tag{13a}$$

$$\sum_{i=1}^{N_E} W_iF_i\left(\frac{\partial F_i}{\partial B_2}\right) = 0 \tag{13b}.$$

Pentru a ține cont de schimbarea rolului coeficienților m și n cînd se trece de pe prima ramură a curbei ($k = 1$) pe a doua ($k = 2$), se introduc notațiile:

$$M_i = m_i(j - 1) + n_i(k - 1) \tag{14a}$$

$$N_i = n_i + m_i - M_i \tag{14b}$$

$$P_i = p_i \tag{14c}$$

Astfel, sistemul (13 a), (13 b) poate fi scris:

$$\sum_{i=1}^{N_E} W_iM_i(M_iB_1 + N_iB_2 + P_i) = 0 \tag{15a},$$

$$\sum_{i=1}^{N_E} W_iN_i(M_iB_1 + N_iB_2 + P_i) = 0 \tag{15b}.$$

Soluția sistemului (15 a, 15 b) este:

$$B_1 = \frac{E_1}{E_0} \tag{16a}$$

$$B_2 = \frac{E_2}{E_0} \tag{16b}$$

în care:

$$E_1 = S_{12}S_{02} - S_{01}S_{22} \tag{17a}$$

$$E_2 = S_{01}S_{12} - S_{02}S_{11} \tag{17b}$$

$$E_0 = S_{11}S_{22} - S_{12}^2 \tag{17c},$$

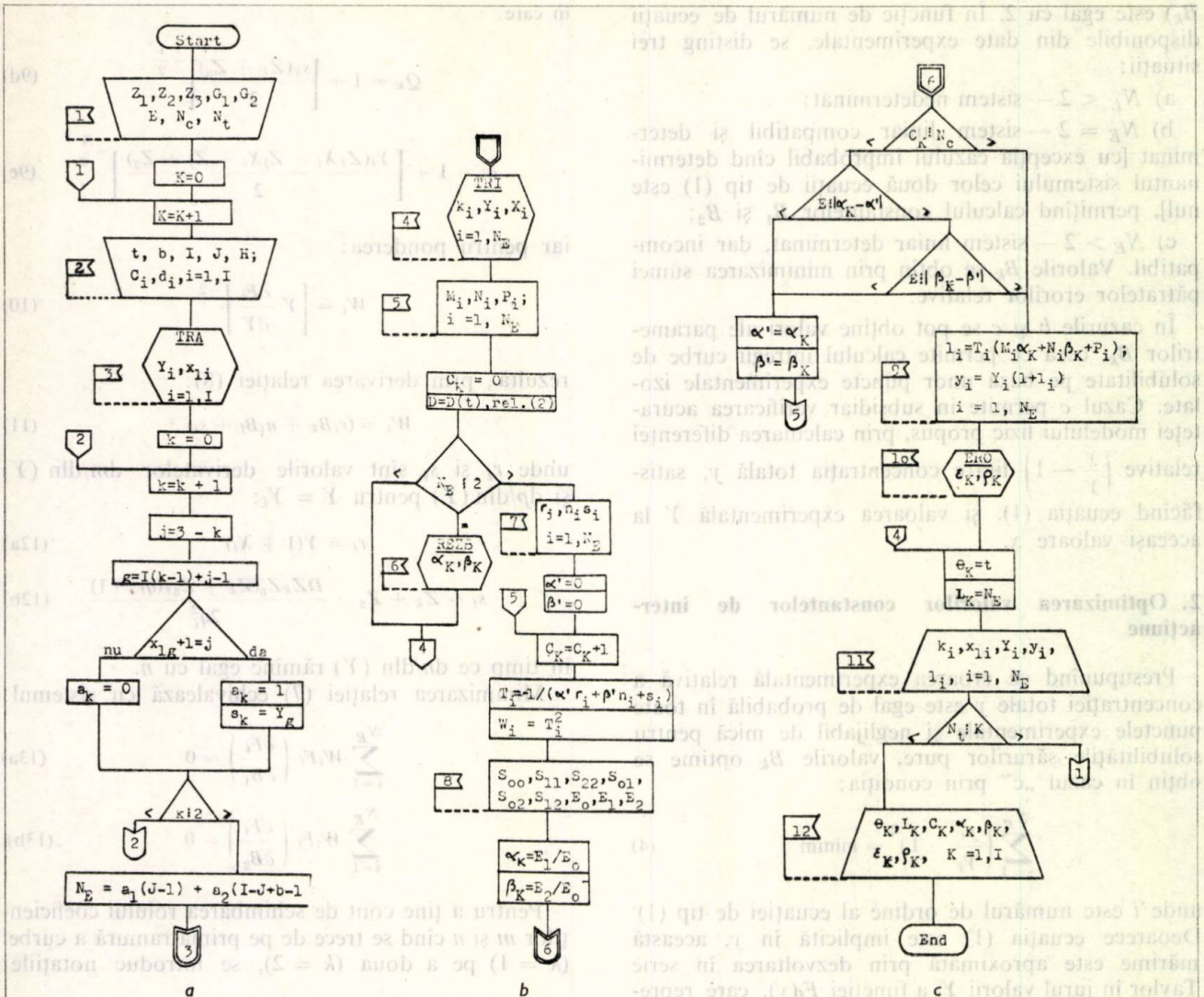


Fig. 1. Schema logică

iar:

$$S_{00} = \sum W_i P_i^2 \tag{18a}$$

$$S_{11} = \sum W_i M_i^2 \tag{18b}$$

$$S_{22} = \sum W_i N_i^2 \tag{18c}$$

$$S_{01} = \sum W_i P_i M_i \tag{18d}$$

$$S_{12} = \sum W_i M_i N_i \tag{18e}$$

$$S_{02} = \sum W_i P_i N_i \tag{18f},$$

însumările în (17) şi (18) efectuîndu-se pentru toţi $i \in [1, N_E]$.

Sistemul (15a), (15b) este de fapt neliniar în B_1 şi B_2, întrucît ponderile W_i depind de B_k conform relaţiei (11). De aceea rezolvarea este iterativă:

— în treapta întîi se adoptă $B_1 = 0$ şi $B_2 = 0$, calculînd W_i (relaţia 11) şi sumele (17) şi (18);

— în treapta a doua se calculează B_k (relaţiile 16 a, 16 b), apoi din nou W_i (relaţia 11) şi sumele (17) şi (18);

— se continuă iteraţiile pînă ce modulul diferenţei valorilor B_1 (şi B_2) obţinute în două trepte succesive devine mai mic decît o limită E fixată prealabil. Studiul pe calculator a arătat că pentru o precizie rezonabilă a valorilor B_k, şi anume $E = 10^{-4}$ $(kg/val)^{1/2}$, numărul de iteraţii nu a depăşit de regulă 25.

3. Programul utilizat

Schema logică este prezentată în figura 1. Comentarii:

a. *Date sistem:* valenţele Z_i ale ionilor, masele moleculare G_1, G_2, eroarea E admisă la calculul constantelor B_k, numărul maxim N_c de iteraţii admis, numărul de izoterme N_t.

b. *Date izotermă:* temperatura t, indicele b de prezenţa eutonicului, numărul total de puncte I, numărul de puncte pe curba 1 (J), indicatorul H al tipului de concentraţii; c_i, d_i sînt concentraţiile caracterizînd punctul i; ordinea punctelor este oarecare, cu condiţiile:

Tabelul 1

SISTEM
****

APA + SARE 1 — AZOTAT DE UREE, NH2CONH3 (Z = 1) NO3 (Z = — 1) + SARE 2 — AZOTAT DE POTASIU, K (Z = 1) NO3 (Z = — 1) MAX. 25 CICLURI, ER·ABS·CONSTANTE SUB·100E — 03

TEMP 40.00	CURBA	X^1 PROCENTE	CONC. TOTALE, VAL/KG × 100		ER. REL. CONC. PROCENTE
			EXPER.	CALC.	
	1	100 . 000	272 . 2861		
	1	84 . 652	308 . 9860	308 . 4308	— . 17970
	1	75 . 328	335 . 4766	336 . 8833	. 41934
	1	65 . 716	370 . 9232	373 . 9569	. 81784
	1	57 . 187	419 . 7351	416 . 5872	— . 75000
	1	50 . 729	454 . 8576	457 . 9440	. 67852
	1	44 . 403	496 . 4735	509 . 6437	2 . 65276
	1	39 . 371	549 . 0149	562 . 8280	2 . 51601
	1	35 . 197	617 . 6597	619 . 0510	. 22530
	1	31 . 622	675 . 7001	679 . 6115	. 57889
	1	29 . 323	751 . 5994	726 . 7456	—3 . 30678
	2	29 . 323	751 . 5994	751 . 8911	. 03878
	2	25 . 746	730 . 0076	728 . 1954	— . 24825
	2	22 . 861	710 . 8359	711 . 5694	. 10319
	2	18 . 304	688 . 8331	689 . 0269	. 02782
	2	14 . 466	666 . 3793	672 . 8683	. 97376
	2	10 . 370	658 . 4023	658 . 5606	. 02403
	2	6 . 245	650 . 5590	646 . 3601	— . 64543
	2	. 000	632 . 3629		

Tabelul 2

SISTEM
****

APA + SARE 1 — CLORURA DE SODIU, NA(Z = 1) CL (Z = — 1) + SARE 2 — CLORURA DE POTASIU, K(Z = 1) CL (Z = — 1) MAX. 25 CICLURI, ER·ABS·CONSTANTE SUB·100E—03
CENTRALIZATOR CONSTANTE

NR	TEMP	ECUAȚII	CICLURI	CONSTANTE B1/3	INTERACȚIUNE B2/3	ERORI RELATIVE	
						MEDIE	MAXIMĂ
1	—10 . 00	6	4	. 0989	— . 0180	. 59547	— . 80950
2	. 00	7	3	. 0902	. 0222	. 29669	— . 52951
3	10 . 00	5	3	. 0948	. 0142	. 34625	. 62962
4	20 . 00	5	3	. 0955	. 0245	. 21155	— . 32003
5	25 . 00	8	2	. 0953	. 0231	. 22772	— . 35286
6	30 . 00	5	2	. 0950	. 0209	. 22706	. 30598
7	40 . 00	5	3	. 0902	. 0144	. 16326	— . 32828
8	50 . 00	7	2	. 0875	. 0137	. 19785	. 35093
9	60 . 00	6	3	. 0841	. 0098	. 17173	. 33579
10	70 . 00	6	2	. 0819	. 0164	. 15286	. 29171
11	75 . 00	8	2	. 0808	. 0177	. 22394	. 41252
12	80 . 00	6	2	. 0770	. 0138	. 21759	— . 36008
13	90 . 00	6	2	. 0724	. 0141	. 16387	. 27655
14	100 . 00	9	2	. 0679	. 0172	. 18680	. 26302
15	125 . 00	9	3	. 0493	. 0106	. 40715	. 66119
16	150 . 00	10	3	. 0368	. 0047	. 46168	. 68963
17	200 . 00	11	3	. 0214	— . 0047	. 72994	1 . 30716
18	250 . 00	12	2	. 0211	— . 0105	. 71592	1 . 13895
19	300 . 00	8	2	. 0245	— . 0059	. 80400	—1 . 21123

— punctele de solubilitate ale sărurilor pure—dacă există — să fie primul (sarea *1*) și, respectiv ultimul (sarea *2*);

— toate punctele în care precipită sarea *1* să fie grupate la început (primele *J*), iar eutonicul — dacă există printre puncte — să fie ultimul dintre acestea.

c. Subprogram de transformare a concentrațiilor c_i, d_i (ținînd cont de G_1, G_2, Z_1, Z_2, Z_3, H) în concentrații Y_i (concentrație totală, val/kg apă) și x_{1i} (fracție echivalentă sare 1).

d. Subprogram de transformare a indicilor punctelor în indici ai ecuațiilor, cf.&.2.

e. Cu relațiile (9 a, b, c, d, e), (14 a, b, c)

f. Rezolvarea sistemului liniar: $\alpha_k M_1 + \beta_k N_1 + P_1 = 0 \cap \alpha_k M_2 + \beta_k N_2 + P_2 = 0$; necunoscutele α_k, β_k reprezintă constantele de interacțiune B_1, B_2 pentru izoterma numărul k.

g. Cu relațiile (9 b, e; 12 a, b)

h. Cu relațiile (17, 18)

i. Unde e_i este eroarea relativă a concentrației totale y_i, calculată din relația (6), față de concentrația totală experimentală Y_i, la o fracție echivalentă x_{1i} dată.

j. Calculul erorii (relative) maxime ρ_k și medii ε_k:

$$\varepsilon_k = \left[(N_E - 2)^{-1} \sum_{i=1}^{N_E} (y_i/Y_i - 1)^2 \right]^{1/2}$$

, pentru izoterma cu numărul k.

k. Imprimare caracteristici puncte (numai ramurile pentru care se cunoaște solubilitatea sării pure); mărimile y_i, e_i se imprimă numai dacă $N_E > 2$. Un exemplu, sistemul azotat de potasiu — azotat de uree — apă, la 40°C, după N y v l t și colab. [4], este prezentat în tabelul 1.

l. Imprimare caracteristici sistem: K — numărul de ordine al izotermei; θ — temperatura; L — numărul de ecuații; C — numărul de cicluri; α — valoarea B_1; β — valoarea B_2; ε — abaterea medie de la model; ρ — abaterea maximă de la model. Mărimile C, α,β, se imprimă doar dacă $N_E \geqslant 2$; ε și ρ — numai dacă $N_E > 2$. Un exemplu este prezentat pentru sistemul $NaCl/KCl/H_2O$ (cu datele experimentale ponderate de autorii culegerii [5] după valorile experimentale din 69 articole) în tabelul 2. Precizia mai mare a datelor mediate explică de ce eroarea modelului este mult inferioară față de cazul sistemului azotat de uree — azotat de potasiu — apă.

Programul comportă 150 de instrucțiuni pe 160 de cartele (exclusiv subprogramul TRA), în limbaj FORTRAN VI dialect IBM și a fost rulat pe un calculator FELIX C 256, precum și (după adaptare în BASIC FORTRAN) pe un calculator IBM 1130. Spațiul ocupat este de 2500, respectiv 3000 de cuvinte. Numărul de cartele de date necesar este: 4 pentru fiecare sistem și $2 + |(I - 1)/8|$ pentru fiecare izotermă.

4. Concluzii

Rularea pentru 60 de izoterme din 13 sisteme, cuprinzînd circa 500 de puncte, a dus la următoarele concluzii:

— programul a funcționat în toate cazurile, și anume cu un număr redus de iterații (în general 3—5);

— valorile B_k obținute variază regulat cu t și concordă ca semn și ordin de mărime cu valorile constantelor de interacțiune obținute pe alte căi, de exemplu prin măsurarea tensiunii de vapori a apei în soluții nesaturate de săruri pure [6];

— modelul propus [2] se verifică relativ bine — precizie în general de $0{,}2 \div 1\%$ — la evaluarea concentrației totale, erorile crescînd la temperaturi extreme, la solubilități mari (peste 10 val/kg) precum și la diferențe mari între solubilitățile celor două săruri sau între dimensiunile celor trei ioni.

În toate cazurile studiate, modelul propus [2] a oferit o evaluare bună sau satisfăcătoare a curbei de solubilitate, de unde posibilitatea interpolării pentru calculul întregii politerme, din cîteva date experimentale.

Bibliografie

1. Meissner, H. și Peppas, N., A. I. Ch. E. J., 1973, 19, p. 806.
2. Daneș, F., Filipescu, L. și Daneș, S., Rev. Chim, 28, nr. 10, 1977. p. 945
3. Fitch, B. Ind. Eng. Chem., 62, 1970, p. 6
4. Markalous, F., Havlikova, M., Myvlt, J. și Wurzelova, J., Chem. prûmysl. 1971, 21, p. 377
5. * * * Spravočnik po rastvorimosti solevîh sistem, Goshimizdat, Leningrad, 1953
6. Robinson, R. A. și Stokes, R. H., Electrolyte Solutions Ed. Butterworths, London,, 1959.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A ESTERULUI METILIC AL ACIDULUI 2 (*p*-HIDROXIBENZOIL)- BENZOIC

BREVET R.S.R. Nr. 62986

Invenția se referă la un procedeu de preparare a esterului metilic al acidului 2-(*p*-hidroxibenzoil)-benzoic, pornind de la acid 2-(*p*-hidroxibenzoil)-benzoic în concentrație de maximum 50% în metanol, care se încălzește la reflux în prezența unei cantități de 1—10% acid sulfuric, timp de 5—10 ore. Esterul format se izolează prin turnarea masei de reacție în apă sau soluție 1% carbonat de sodiu, filtrarea precipitatului depus și uscarea la temperaturi de 100—110°C.

Avantajele invenției:

— permite obținerea esterului metilic de puritate avansată, cu randamente ridicate;

— implică o tehnologie simplă, ușor asimilabilă în industrie.

Produsul se utilizează ca intermediar în sinteza unor medicamente cu acțiune analgezică.

Dosar nr. 83078 Int. Cl.²: C 07 C 69/76
Data înregistrării: 04.08.1975 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 11.11.1977 de medicamente-București

Autori:
Ing. Ionel Constantinescu
Ing. Nora Rădulescu
Chim. Lucia Mihaela Veza
Ing. Leia Wohl

ION BALASANIAN
CONSTANTIN CALISTRU

Determinarea regimului adiabatic optim în procesul de oxidare catalitică a SO_2 folosind metoda diferențială

D.C. 66.094.37:661.25

This study proposes a single treatment aiming at determining the best adiabatic regime for the catalytic oxidation process of SO_2 by means of the differential method. For the purpose the authors establish the mathematical model of the process and of the optimization problem involved, lay down the ways and means for their solutions, provide the solving algorythm for the computer, and test the latter on a plain catalysis plant based on combined cooling after the first layer making use of sulphurous gases obtained from pyrite roasting.

Reactoarele moderne pentru oxidarea catalitică a bioxidului de sulf sînt formate dintr-o cascadă de straturi catalitice adiabatice, între care gazele sulfuroase sînt răcite. După proveniența și compoziția gazelor sulfuroase, precum și din considerente de ordin tehnico-economic — cum sînt: capacitatea de producție, gradul final de transformare, costul și amortizarea instalației, siguranța în exploatare — răcirea gazelor sulfuroase între straturile adiabatice ale reactorului se face fie injectînd gaze sulfuroase reci sau aer rece, fie făcîndu-le să circule prin schimbătoare de căldură.

Pentru optimizarea reactoarelor catalitice cu straturi fixe adiabatice trebuie să se stabilească următoarele:

— compoziția fazei gazoase inițiale;
— temperatura de intrare în primul strat;
— gradul final de transformare și gradul de transformare în prima treaptă de oxidare, în cazul folosirii catalizei duble;
— sistemul de răcire între straturi;
— numărul de straturi;
— regimul temperaturilor și gradelor de transformare la intrarea și ieșirea din fiecare strat, (regimul adiabatic).

Rezolvarea acestor probleme de optimizare are la bază determinarea, de fiecare dată, a regimului adiabatic optim, adică a regimului de temperaturi și a gradelor de transformare pe straturi, care asigură eficiența maximă a procesului — costul cel mai scăzut.

Literatura destinată optimizării procesului de oxidare catalitică a SO_2 este bogată (în acest scop s-au folosit cele mai diverse metode de optimizare), lucrările conținînd, în general, rezultate și mai rar algoritmul metodei.

Metoda diferențială este indicată în literatură [1—11], publicațiile conținînd rezolvarea pe cale grafică cu ajutorul ecuației cinetice stabilite de Boreskov în 1937 [1—8], [10, 11]. Numai în [9] se fac referiri la rezolvarea pe calculator și la folosirea ecuației cinetice stabilite de Boreskov în 1967.

În această lucrare, se tratează problema optimizării folosind metoda diferențială, utilizînd pentru aceasta rezultatele cercetărilor întreprinse de autori cu privire la modelul matematic al procesului la echilibru [12] și la datele termice din modelul matematic al procesului [13]. În acest scop se stabilesc modelul matematic al procesului și modelul matematic al problemei de optimizare, se indică căile de rezolvare, se dă algoritmul de rezolvare pe calculator și se exemplifică aceasta pentru o instalație cu cataliză simplă, cu răcire mixtă după primul strat și care folosește gaze sulfuroase de la prăjirea piritelor.

1. Stabilirea modelului matematic al procesului

Descrierea matematică a procesului de oxidare catalitică a SO_2, pentru rezolvarea problemelor de optimizare, implică luarea în considerație a ecuației diferențiale a bilanțului de masă, a ecuației diferențiale a bilanțului termic și a condițiilor de univocitate cuprinzînd rezultatele modelării macrocinetice (ecuația cinetică și constantele din aceasta), datele termice și modelul matematic al procesului la echilibru.

Considerînd că deplasarea masei de reacție prin stratul adiabatic de catalizator corespunde curgerii ideale fără variație de volum, ecuațiile diferențiale de bilanț de masă și termic [11], capătă forma:

— ecuația bilanțului de masă:

$$\begin{cases} \dfrac{d\eta}{d\tau_c} = (\bar{r}_{SO_2})/x^0_{SO_2} & (1a) \\ \tau_c = x^0_{SO_2} \cdot \displaystyle\int_{\eta_i}^{\eta'_i} \frac{d\eta}{(\bar{r}_{SO_2})} & (1b) \end{cases}$$

— ecuația bilanțului termic:

$$\begin{cases} \dfrac{dT}{d\tau_c} = \dfrac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p\,[]g}} (\bar{r}_{SO_2}) & (2a) \\ \dfrac{dT}{d\eta} = \dfrac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p\,[]g}} x^0_{SO_2} & (2b) \\ T'_i - T_i = \lambda(\eta'_i - \eta_i) & (2c) \end{cases}$$

unde $\lambda = 2850 \cdot x^0_{SO_2}$, [3, 9].

Ecuația cinetică. În intervalul de concentrații, temperaturi și presiuni în care se realizează astăzi procesul, oxidarea catalitică a bioxidului de sulf se desfășoară după modelul macrocinetic al transferului prin pori, care nu este un model macrocinetic simplu, ci implică concomitent transferul prin pori și reacția pe suprafața internă a acestora [8, 11].

În problemele de optimizare, se va considera în mod simplificat că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic al proceselor de transformare. Aceasta permite obținerea unei descrieri matematice a procesului mai simple și, ca urmare, o rezolvare mai rapidă, urmînd să se țină seamă de influența proceselor de transfer prin pori în etapa de calcul al volumului de catalizator.

Diversitatea mare a ecuațiilor cinetice stabilite pentru condiții care presupun desfășurarea procesului după modelul macrocinetic al proceselor de transformare se datorește atît bazelor teoretice de stabilire, cît și condițiilor experimentale. Din cele peste 40 de ecuații propuse pentru oxidarea bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu, numai cîteva au aplicabilitate industrială, deoarece reflectă procesul real, fiind deduse pe catalizatori industriali. Ecuația stabilită de B o r e s k o v [14] în 1967:

$$(\bar{r}_{SO_3}) = k_1 \cdot p_{O_2} \cdot \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + A p_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} K_p} \right)^2 \right] \quad (3)$$

este considerată ca redînd cel mai bine procesul, deoarece ia în considerare formarea topiturii de masă activă. Înlocuind presiunile parțiale în funcție de compoziția inițială și gradul de transformare, ecuația (3) devine:

$$(\bar{r}_{SO_3}) = k_1 \cdot P \cdot \frac{x^0_{O_2} - 0{,}5\, x^0_{SO_2} \eta}{1 - 0{,}5\, x^0_{SO_2} \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - A_1 \cdot \eta} \cdot \left[1 - \frac{1}{P K_p^2} \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 \frac{1 - 0{,}5 x^0_{SO_2} \eta}{x^0_{O_2} - 0{,}5 x^0_{SO_2} \eta} \right] \quad (4)$$

Pentru constantele A_1 și k_1 s-au considerat valori din literatură [9, 15],

$$A_1 = 1 - A = 0{,}2$$

$$k_1 = k_1^* \cdot \exp\left[- \frac{EA}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{758} \right) \right]$$

η	t, °C	k_1^*	EA, kcal/kmol
< 0,6	$< t \leqslant 455$	3,174	63 800
	$455 < t \leqslant 460$	4,2	63 800
	$460 < t < 530$	1,64	14 300
	$530 \leqslant t$	2,81	0
> 0,6	$t < 436$	15,6235	63 800
	$436 \leqslant t < 530$	1,64	14 300
	$530 \leqslant t$	2,81	0

Date termice. Pentru calculul mărimilor termice s-au folosit ecuațiile de mai jos, considerate cele mai adecvate, deoarece valorile obținute pe bază acestora închid bilanțul termic [13]:

$$\begin{cases} (-\Delta_R H_T^0) = 22034{,}3 + 5{,}618 \cdot T - 10{,}4575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ \quad + 6{,}4212 \cdot 10^{-6} T^3 - 1{,}648 \cdot 10^{-9} T^4, \text{ kcal/kmol.} \\ Cp_{O_2} = 6{,}13 + 0{,}00299 \cdot T - 8{,}06 \cdot 10^{-7} T^2 \\ Cp_{SO_2} = 8{,}12 + 0{,}006825 \cdot T - 2{,}103 \cdot 10^{-6} T^2 \\ Cp_{SO_3} = 8{,}20 + 0{,}010236 \cdot T - 3{,}156 \cdot 10^{-6} T^2 \\ Cp_{N_2} = 6{,}30 + 0{,}001819 \cdot T - 3{,}45 \cdot 10^{-7} T^2 \end{cases} \quad (5)$$

în kcal/kmol·grad pentru intervalul 0—1800°C.

Constanta de echilibru. Din modelul matematic al procesului la echilibru interesează numai dependența de temperatură a constantei de echilibru. Conform lucrării [12], se vor folosi pentru constanta de echilibru următoarele ecuații și domenii de temperatură:

$$\begin{cases} 400 \leqslant t \leqslant 530\,^\circ\text{C} \quad Kp = \exp\left[2{,}303 \left(\frac{4812{,}2}{T} - \right. \right. \\ \quad - 2{,}8254 \cdot \ln(T)/2{,}303 + 2{,}284 \cdot 10^{-3} T - \\ \quad \left. \left. - 7{,}012 \cdot 10^{-7} T^2 + + 1{,}197 \cdot 10^{-3} T^3 + 2{,}23 \right) \right] \\ 530 < t \leqslant 600\,^\circ\text{C} \quad Kp = \exp\left[2{,}303 \left(\frac{4812}{T} - \right. \right. \\ \quad - 2{,}825 \cdot \lg(T) + 2{,}284 \cdot 10^{-3} T - \\ \quad \left. \left. - 7{,}012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-3} T^3 + 2{,}23 \right) \right] \end{cases} \quad (6)$$

2. Stabilirea modelului matematic al problemei de optimizare

Modelul matematic al problemei de optimizare este format din funcția scop și modelul matematic al procesului.

Funcția scop a problemei de optimizare este determinată de obținerea unui beneficiu maxim, ceea ce în cazul procesului de oxidare catalitică a bioxidului de sulf, unde costul principal este dat de volumul de catalizator, se traduce în [1, 5, 7—9]:

$$\min Vc \text{ sau } \min \tau_c = \min \Sigma \tau_c^i$$

Timpul de contact în cadrul unui strat catalitic este determinat de valorile gradelor de transformare și ale temperaturilor la intrare și ieșire. Deoarece între aceste valori există o legătură prin intermediul ecuației bilanțului termic (ecuația adiabatei), se poate scrie:

$$\tau_c^i = f(T_i, \eta_i, \eta_i')$$

La minim $d\tau_c^i = 0$, ceea ce duce la următoarea expresie a funcției-scop:

$$\begin{cases} \left(\frac{d\tau}{d\eta} \right)_{\substack{\text{ieșire} \\ \text{strat } i}} = \left(\frac{d\tau}{d\eta} \right)_{\substack{\text{intrare} \\ \text{strat } (i+1)}} & (7\,a) \\ \left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{\text{strat } i} = 0 & (7\,b) \\ \eta_{\substack{\text{ieșire} \\ \text{strat } i}} = \eta_{\substack{\text{intrare} \\ \text{strat } (i+1)}} & (7\,c) \end{cases}$$

Condiția (7a) cere ca viteza procesului la ieșire dintr-un strat să fie egală cu viteza procesului la intrare în stratul următor. Această condiție permite calculul procesului de răcire dintre straturi.

Condiția (7b) cere ca gradul de utilizare a masei de contact în fiecare strat să fie maxim. Această condiție permite calculul procesului în fiecare strat.

Condiția (7c) face legătura între valorile gradului de transformare la ieșire dintr-un strat și intrarea în următorul. Condiția este folosită la calculul răcirii dintre straturi.

În cazul în care răcirea după straturi se face direct cu gaze sulfuroase reci, condiția (7c) devine de forma [13]:

$$\eta_{i+1} = \frac{\left(1 - \sum_{i+1}^{N} \beta_i\right)}{\left(1 - \sum_{i+2}^{N} \beta_i\right)} \eta_i' \qquad (8)$$

În cazul răcirii directe cu aer rece, datorită efectului secundar de diluare, compoziția inițială a masei de reacție pentru straturile respective trebuie modificată corespunzător.

Algoritmul metodei diferențiale constă în adoptarea gradului de transformare la ieșirea din primul strat η_1', ceea ce permite să se calculeze T_1' cu relația (2c). Apoi, cu condițiile (7c) și (7a) se calculează răcirea după primul strat și stratul doi pe baza condiției (7b) și a relației (2c). Calculul se continuă, în final comparîndu-se gradul de transformare obținut cu cel impus. Dacă nu sînt egale, se modifică corespunzător η_1'.

Din algoritm se constată că metoda diferențială folosește ecuația bilanțului de masă sub formă diferențială (1a) și ecuația bilanțului termic sub formă integrată (2c). Ca urmare, modelul matematic al problemei de optimizare pentru un reactor cu N straturi și răcire intermediară indirectă este format din sistemul:

- N — ecuații de tipul (1a);
- N — ecuații de tipul (2c);
- N — ecuații de univocitate, [ecuațiile (4), (5) și (6)];
- N−1 — ecuații de tipul (7a);
- N−1 — ecuații de tipul (7b);
- N−1 — ecuații de tipul (7c).

3. Transpunerea funcției-scop pentru rezolvare pe calculator

Rezolvarea problemei de optimizare se poate face pe cale grafică și cu ajutorul calculatorului. Din cele trei condiții care redau funcția-scop, în funcție de calea folosită pentru rezolvare, numai condiția (7b) necesită concretizare.

Calea grafică este bine prezentată în literatură [1—11], condiția (7b) devenind de forma:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{d\tau}{d\eta}\right)_i \Delta\eta_i = \frac{d}{dT}\left(\frac{d\tau}{d\eta}\right)_i' \Delta\eta_i' \qquad (10)$$

unde $\Delta\eta_i$, $\Delta\eta_i'$ reprezintă, respectiv, distanța pe adiabată de la intrarea în strat la curba temperaturilor optime și de la aceasta la ieșirea din strat.

Calea grafică a fost folosită numai pentru verificarea calculelor și obținerea indicațiilor asupra mărimii pașilor și aproximărilor necesare în rezolvarea pe calculator.

La concretizarea condiției (7b) pentru rezolvare pe calculator s-a ținut cont că deplasarea masei de reacție în stratul de catalizator are loc după modelul cu deplasare ideală fără variație de volum. Aceasta a permis să înlocuim timpul de contact în (7b) cu forma integrată a ecuației bilanțului de masă (1b):

$$\frac{d}{dT}(\tau_c)_i = \frac{d}{dT}\left[x^0_{SO_2}\int_{\eta_i}^{\eta_i'} \frac{d\eta}{(\bar{r}_{SO_3})}\right]_i = 0 \qquad (11)$$

Înlocuind, în continuare, $(\bar{r}_{SO_3})$ din ecuația (1a), se obține:

$$\frac{d}{dT}\left[x^0_{SO_2}\int_{\eta_i}^{\eta_i'} \frac{d\eta}{x^0_{SO_2}\left(\frac{d\eta}{d\tau}\right)}\right]_i = \frac{d}{dT}\left[\int_{\eta_i}^{\eta_i'}\left(\frac{d\tau}{d\eta}\right)d\eta\right]_i =$$

$$= \frac{d}{dT}\left[\int_{\eta_i}^{\eta_i'} F_1(\eta)\,d\eta\right] = \int_{\eta_i}^{\eta_i'} \frac{d}{dT}[F_1(\eta)]\,d\eta = \int_{\eta_i}^{\eta_i'} F_2(\eta)\,d\eta.$$

ceea ce înseamnă că forma condiției (7b) pentru rezolvare pe calculator este:

$$\int_{\eta_i}^{\eta_i'} F_2(\eta)\,d\eta = 0 \qquad (12)$$

În continuare, interesează expresia funcției $F_2(\eta)$. Pentru calculul lui $F_2(\eta)$ trebuie să se țină seama că în ecuația vitezei de reacție, dependente de temperatură sînt numai Kp și k_1:

$$F_2(\eta) = \frac{d}{dT}[F_1(\eta)] = \frac{d}{dT}\left[\frac{d\tau}{d\eta}\right] = \frac{d}{dT}\left[\frac{x^0_{SO_2}}{(\bar{r}_{SO_3})}\right]$$

$$F_2(\eta) = x^0_{SO_2}\,\frac{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}\cdot\frac{1 - A_1\eta}{1 - \eta}\cdot$$

$$\cdot\frac{d}{dT}\left[\frac{1}{k_1} - \frac{1}{1 - F_3(\eta)}\right]$$

unde:

$$F_3(\eta) = \frac{1}{K_p^2}\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2\left(\frac{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}\right)$$

Făcînd derivatele respective, se obține în final următoarea formă pentru condiția (7b):

$$\int_{\eta_i}^{\eta_i'} F_1(\eta)\left[-\frac{EA}{RT^2} - \frac{4{,}606\,F_3(\eta)}{1 - F_3(\eta)}\cdot F_4(T)\right]d\eta = 0 \qquad (13)$$

unde:

$$F_1(\eta) = 1\Big/\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{x^0_{SO_2}}{k_1}\cdot\frac{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}\cdot$$

$$\cdot\frac{1 - A_1\eta}{1 - \eta}\cdot\frac{1}{1 - F_3(\eta)},$$

iar $F_4(T) = \frac{d}{dT}(\lg Kp)$ și se calculează pe baza relațiilor (6),

$$400 \leqslant t \leqslant 530°C,\ F_4(T) = -\frac{4812{,}2}{T^2} - 1{,}226834 \cdot T^{-1} +$$
$$+ 2{,}284 \cdot 10^{-3} - 14{,}024 \cdot 10^{-7} T + 3{,}591 \cdot 10^{-10} T^2$$
$$530 < t \leqslant 600°C,\ F_4(T) = -\frac{4812}{T^2} - 1{,}22666 \cdot T^{-1} +$$
$$+ 2{,}284 \cdot 10^{-3} - 14{,}024 \cdot 10^{-7} T + 3{,}597 \cdot 10^{-10} T^2$$

Schema logică generală de stabilire pe calculator a regimului adiabatic optim folosind metoda diferențială este dată în figura 1.

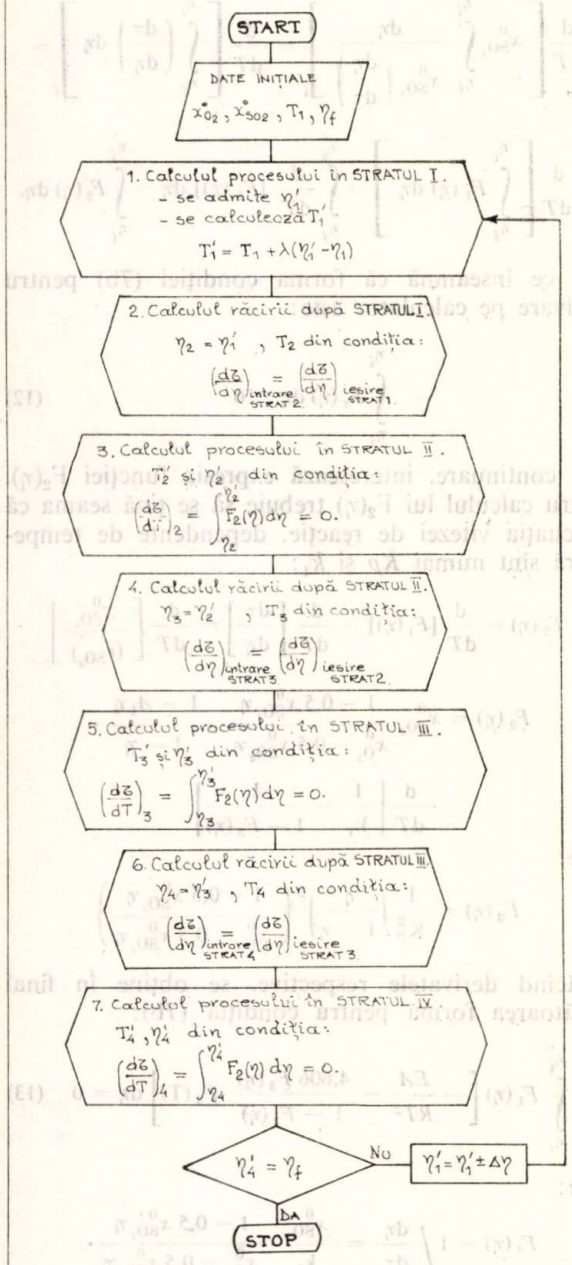


Fig. 1. Schema logică generală de stabilire a regimului adiabatic optim folosind metoda diferențială.

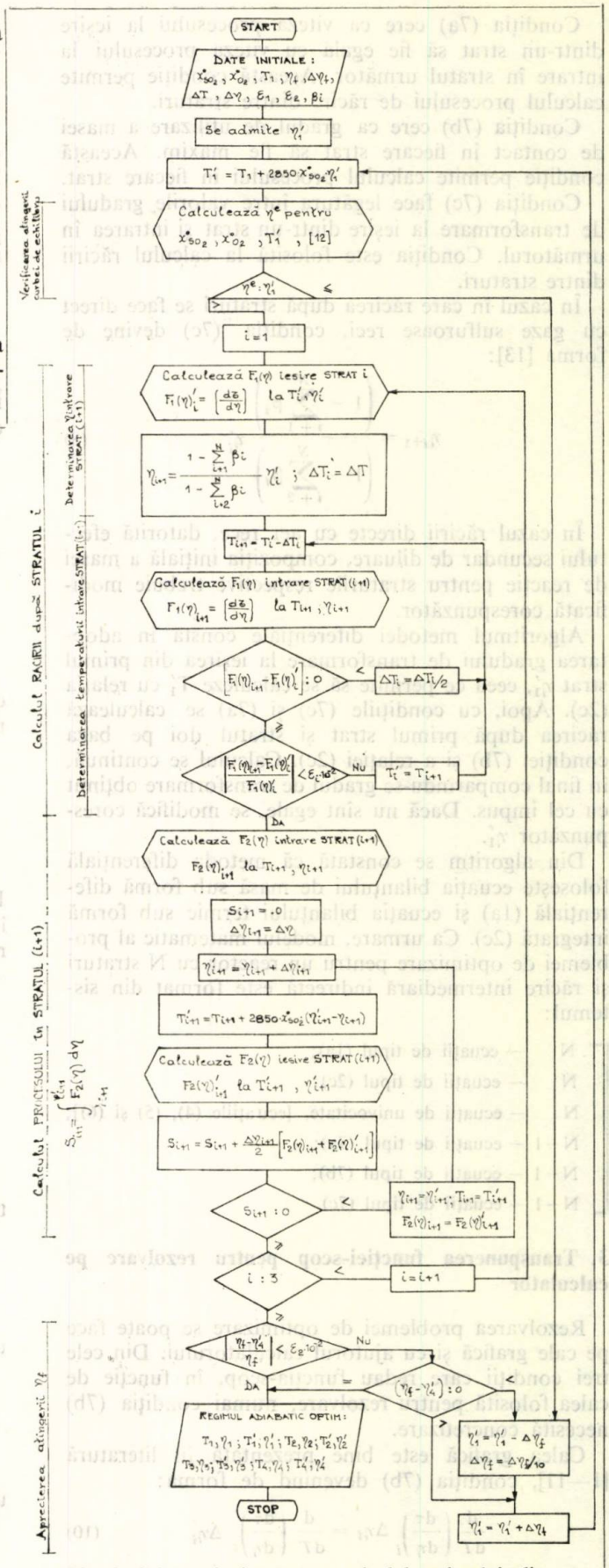


Fig. 2. Schema logică pentru calculul regimului adiabatic optim folosind metoda diferențială pentru instalația cu răcire mixtă după primul strat.

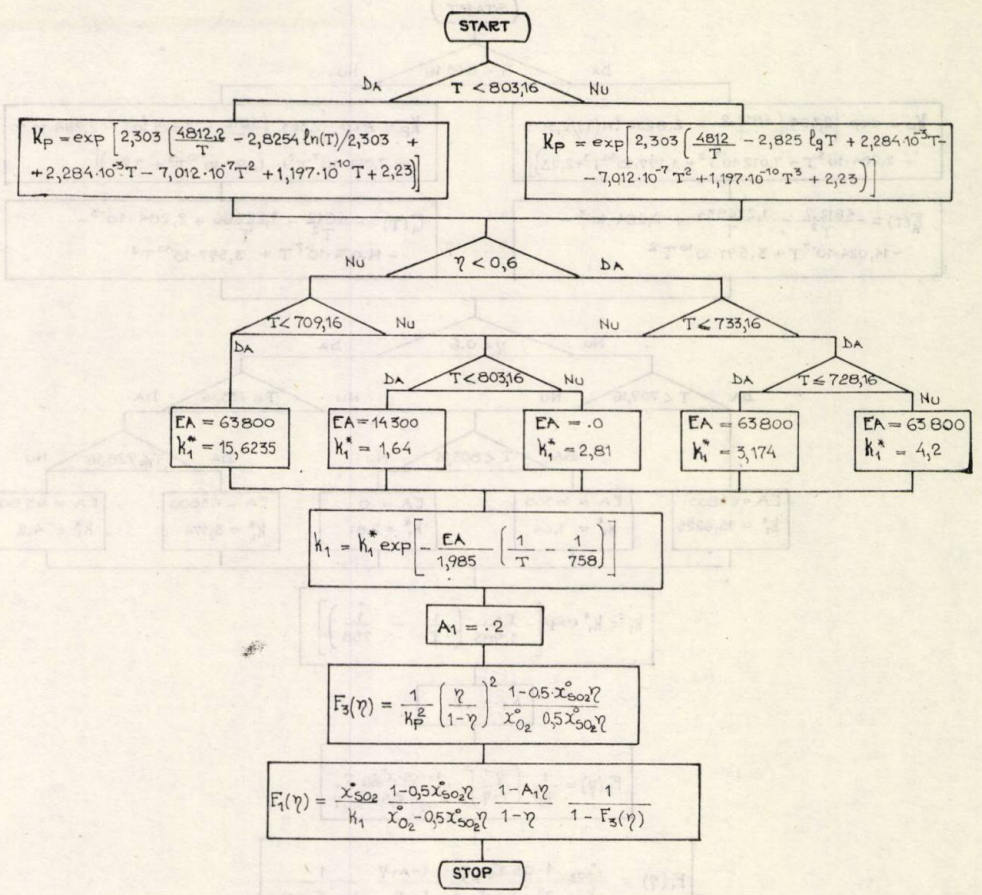


Fig. 3. Schema logică a subrutinei de calcul al funcției $F_1(\eta)$

4. Aplicație

Exemplificarea determinării pe calculator a regimului adiabatic optim folosind metoda diferențială s-a făcut pentru o instalație cu cataliză simplă și răcire mixtă după primul strat, destinată oxidării gazelor sulfuroase de la prăjirea piritelor. Datele inițiale luate din analiza funcționării instalației sînt:

4 straturi catalitice, $x^0_{SO_2} = 0{,}0676$

temperatura intrare strat I = 440 °C, $x^0_{O_2} = 0{,}1145$

$\beta_2 = 0{,}15$ $\beta_1 = \beta_3 = \beta_4 = 0$ $\eta_f = 0{,}98$

Luînd în considerație modul de transformare a funcției-scop pentru rezolvarea pe calculator a problemei de optimizare și modelul matematic al procesului, s-au întocmit schemele logice din figurile 2, 3 și 4, scheme logice care redau algoritmul rezolvării problemei de optimizare pe calculator folosind metoda diferențială.

Tabelul 1

REGIMUL ADIABATIC OPTIM PENTRU INSTALAȚIA CU RĂCIRE MIXTĂ DUPĂ PRIMUL STRAT ÎN CONDIȚIILE APLICAȚIEI.

STRAT	INTRARE		IEȘIRE	
	T_i, °K	η_i, %	T'_i, K	η'_i, %
I	713,16	,0	848,02	70,00
II	747,40	59,50	801,50	87,74
III	715,55	87,74	731,74	96,14
IV	704,39	96,14	708,11	98,07

Rezolvarea pe cale grafică și încercările numerice au indicat pentru mărimea pașilor de iterare și aproximările din figura 2 următoarele valori:

$\Delta t = 20°C$, $\Delta\eta = 0{,}0001$ $\Delta\eta_f = 0{,}1$

$\varepsilon_1 = 1\,\%$, $\varepsilon_2 = 0{,}1\,\%$

Programarea s-a făcut în limbaj FORTRAN IV pe calculatorul Felix C-256. Rezultatele calculului au condus la valorile din tabelul 1.

Datele obținute concordă cu valorile indicate în literatură [9], algoritmul propus dovedindu-se avantajos și prin faptul că durata de calcul al unui regim adiabatic este de numai 40 s.

5. Concluzii

S-a stabilit modelul matematic al procesului de oxidare catalitică a SO_2 la deplasarea ideală fără variație de volum al masei de reacție, în cazul reactoarelor cu straturi adiabatice. Pentru modelul macrocinetic procese de transformare s-a folosit ecuația stabilită de Boreskov în 1967.

S-a stabilit modelul matematic al problemei de optimizare în cazul folosirii metodei diferențiale.

S-au transpus pentru rezolvare pe calculator condițiile de optim ale metodei diferențiale.

S-a exemplificat algoritmul metodei diferențiale pentru o instalație cu cataliză simplă și răcire mixtă

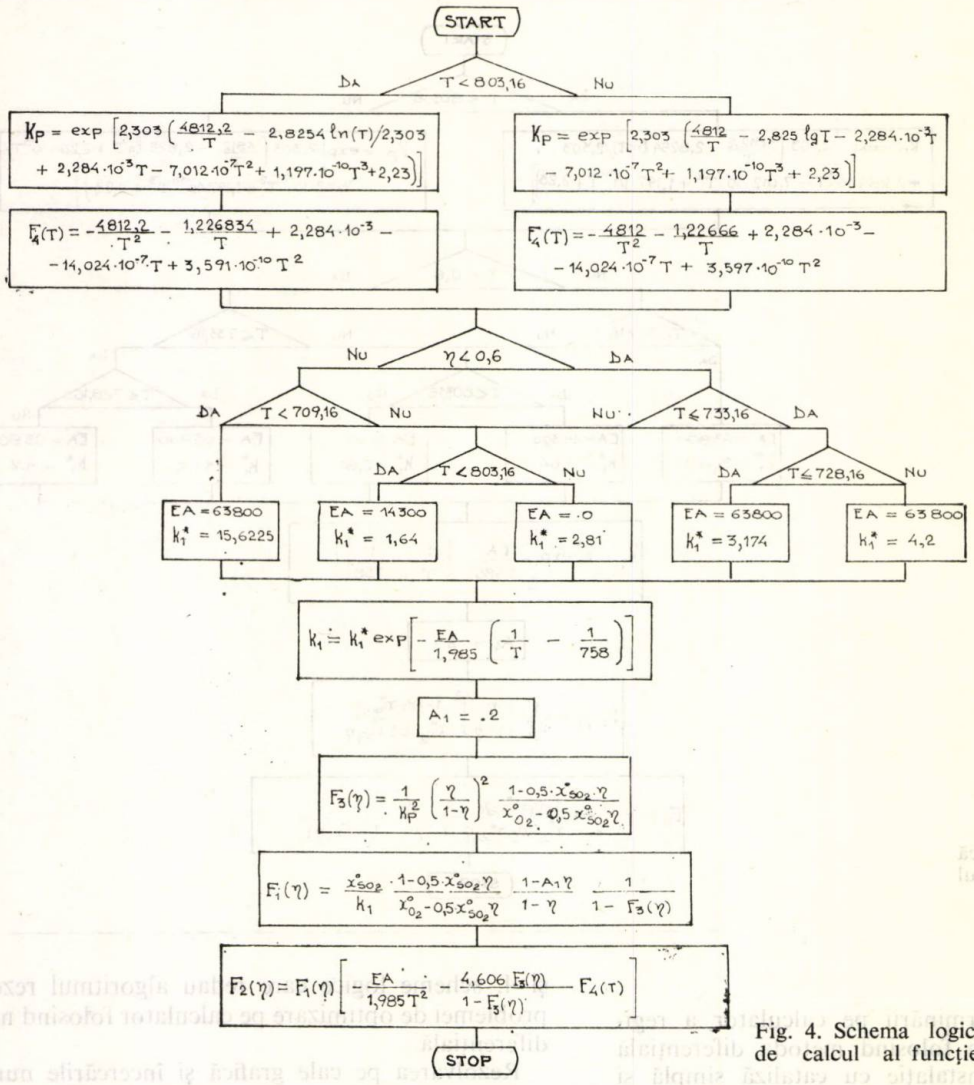


Fig. 4. Schema logică a subrutinei de calcul al funcției $F_2(\eta)$

după primul strat pentru oxidarea gazelor sulfuroase de la prăjirea piritelor.

Alegerea lui η_1' se face astfel încît să fie situat între intersecția adiabatei primului strat cu curba temperaturilor optime și curba temperaturilor de echilibru.

Notații

A, A_1 — constante în ecuația cinetică;
Cp — capacitatea calorică molară, kcal/kmol·grd;
EA — energia de activare, kcal/kmol;
k_1 — constanta vitezei de reacție, s^{-1};
k_1^* — mărime constantă în ecuația constantei vitezei de reacție;
Kp — constanta de echilibru, $at^{-0,5}$;
P — presiunea, at;
p_{A_i} — presiunea parțială a componentului A_i, at;
R — constanta gazelor perfecte, 1,985 kcal/kmol·grd;
$(\bar{r}_{SO_3})$ — viteza procesului de oxidare a SO_2 raportată la SO_3, s^{-1};
T — temperatura, K;
t — temperatura, C;
$x^0_{SO_2}$, $x^0_{O_2}$ — fracțiile molare inițiale ale SO_2 și O_2;
$(-\Delta_R H^0_T)$ — efectul termic al reacției de oxidare a SO_2, kcal/kmol;
η — gradul de transformare al bioxidului de sulf;
β_c — timpul de contact, s;
τ — fracția de gaze sulfuroase reci folosite pentru răcire directă;
λ — panta adiabatei, grd/grd de transformare;
η_f — gradul de transformare al SO_2 impus pentru reactor

Indici

i, 1, 2, 3, 4 — stratul de catalizator;
$'$ — indică mărimile care se referă la ieșirea din strat;
o — mărime care se referă la intrare;
$[\ ]_g$ — faza gazoasă.

Bibliografie

1. * * * Spravocinik sernokislotcika, Goshimizdat, Moskva 1952, p. 486
2. Malin, K. M., Arkin, N. I., Boreskov, G. K., și Slinko, G. M. Tehnologia acidului sulfuric, Ed. tehnică București, 1953, p. 461
3. Boreskov, G. K., Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî, Goshimizdat, Moskva, 1954, p. 287
4. Boreskov, G. K., Slinko, G. M., Him. Prom., nr. 3, 1960, p. 193
5. Slinko, M. G. și Beskov, V. S., Him. Prom., nr. 2, 1961, p. 826
6. Beskov, V. S., Bujdan, Ia. M. și Slinko, G. M., Him. Prom., nr. 10, 1963, p. 721
7. Beskov, V. S., Slinko, M. G., Bobîleva, I. M., Modelirovanie i optimizația kataliceskix proțesov. Izd. Nauka, 1965, p. 74
8. Pincovschi, E., Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică București, 1967, p. 205
9. * * * Spravocinik sernokislotcika, Izd. Himia, 1971, p. 535
10. Amelin, A. G., Tehnologia sernoi kislotî., Izd. Himia, 1971, p. 192
11. Calistru, C. Leonte, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică București, 1972, p. 75, 310
12. Balasanian, I., Calistru, C., Grigoriu, I., Rev. Chim, 27, nr. 9, 1976, p. 763
13. Calistru, C., Balasanian, I. și Grigoriu, I. Elaborarea ecuațiilor de bilanț în procesul de oxidare a SO_2 în vederea utilizării calculatoarelor. Rev. Chim. **28**, nr. 8, 1977, p. 738.
14. Boreskov, G. K., Buianov, R. A., și Ivanov, A. A., Kinetika i Kataliz, VIII, nr. 1, 1967, p. 153
15. Ermolenko, L. Iu., Beskov, V. S. și Slinko, M. G. Him. Prom., nr. 2, 1970, p. 23

* * *

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Optimizarea proceselor de rectificare discontinuă

D.C 66.048.3:681.142–82

The optimization of discontinuous rectification processes is a quite complex problem because of the simultaneous presence of one global restriction and two local ones. The standard solution to this problem [1] resorts to a dynamic programming or to the maximum principle and implies a series of iterative computations imposed by the global restriction. This paper provides a further solution: the optimization of the rectification processes is formulated as a problem of assignment of resources. Although the working method is the same dynamic programming, the objective functions and the vectors of stadia and of the states are newly defined, whence the inconveniences implied by the global restrictions are practically done away with. Moreover, both sides of the respective optimization problems — the development of a best operational policy of the process and the determination of the best separation degree — are concomittantly solved. The new approach is illustrated by a numerical example.

Rectificarea discontinuă este un tip de proces de separare larg răspîndit în instalaţiile funcţionînd în regim discontinuu, existente într-o serie de ramuri ale industriei chimice (în special în domeniile de sinteză medie şi fină, cum sînt industriile de coloranţi, produse farmaceutice, cosmetice, anumiţi antidăunători etc.).

Procesul de rectificare discontinuă constă în încărcarea blazului coloanei cu o şarjă de amestec ce urmează a fi supus separării, încălzirea acestuia pînă la fierbere şi rectificarea pînă cînd conţinutul de component uşor din blaz atinge o anumită valoare.

În cursul separării unui amestec binar, concentraţia x_W a componentului uşor din lichidul din blaz scade continuu de la concentraţia iniţială a amestecului $x_{W_0} = x_F$ pînă la concentraţia finală x_{W_N}. Concentraţia x_D a componentului uşor în distilat este cu atît mai mare, cu cît concentraţia acestui component în lichidul din blaz este mai mare şi cu cît debitul de reflux este, de asemenea, mai mare. Deoarece în cursul unei rectificări discontinue lichidul din blaz devine tot mai sărac în componentul uşor, şi în consecinţă şi concentraţia acestuia în distilat va scădea continuu. O posibilitate de evitare a acestui efect este creşterea continuă a debitului de reflux.

Respectivele variaţii pot fi exprimate cu ajutorul ecuaţiilor de bilanţ de materiale în regim nestaţionar:

— ecuaţia de bilanţ global:

$$\frac{\mathrm{d}W(t)}{\mathrm{d}t} = -Q_D(t) \tag{1}$$

— ecuaţia de bilanţ a componentului uşor:

$$\frac{\mathrm{d}x_W(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{Q_D(t)}{W(t)}\{x_W(t) - x_D[x_W(t),\ Q_D(t)]\} \tag{2}$$

La sfîrşitul procesului tehnologic, produsului distilat colectat i se impune o concentraţie medie $\bar{x}_D$ a componentului uşor, cerută. Îndeplinirea acestei condiţii corespunde satisfacerii următoarei ecuaţii de bilanţ de materiale:

$$\bar{x}_D \int_0^{t_T} Q_D(t)\,\mathrm{d}t = \int_0^{t_T} Q_D(t) \cdot x_D[x_W(t),\ Q_D(t)]\,\mathrm{d}t \tag{3}$$

Tradiţional, procesul este operat într-una din următoarele variante: fie se menţine constant în timp debitul de reflux, respectiv debitul de distilat Q_D^*, ceea ce corespunde unei scăderi continue a concentraţiei componentului uşor în distilat, fie se menţine această concentraţie constantă (la valoarea impusă $\bar{x}_D$) şi se măreşte progresiv refluxul, respectiv se micşorează continuu debitul de distilat.

Formularea originală a problemei de optimizare

Operarea unei instalaţii de rectificare discontinuă poate constitui şi subiectul unei probleme de optimizare, respectiv să se determine politica optimă $Q_D^*(t)$ care să maximizeze producţia totală de distilat:

$$\mathrm{Max}\ P = \mathrm{Max} \int_0^{t_T} Q_D(t)\,\mathrm{d}t \tag{4}$$

cu respectarea restricţiilor (1) — (3).

Aceasta este o problemă tipică de calcul variaţional, a cărei dificultate sporită constă în prezenţa simultană atît a restricţiilor locale (1) şi (2), cît şi a restricţiei globale (3).

Converse şi Gross [1] şi Beveridge şi Schechter [2] consideră că optimizarea proceselor de rectificare discontinuă este o problemă mult mai dificilă decît alte probleme variaţionale ce apar în ingineria chimică (de exemplu, determinarea politicilor optime de operare a reactoarelor chimice [3]), tocmai datorită apariţiei restricţiei globale (3).

O primă rezolvare a optimizării proceselor de rectificare discontinuă cu ajutorul programării dinamice şi principiului maximului a fost prezentată de către Converse şi Gross în lucrarea citată anterior.

Astfel, pentru problema variaţională generală:

$$f^* = \underset{T(t)}{Opt} \int_0^{t_T} F[x_1(t) \ldots x_m(t),\ T(t)]\,\mathrm{d}t \tag{4}$$

cu restricţiile locale:

$$\frac{\mathrm{d}x_j}{\mathrm{d}t} = h_j[x_1(t) \ldots x_m(t),\ T(t)] \tag{5}$$

$$j = 1,2 \ldots m$$

unde $x_j(t)$ sînt variabile de stare, iar $T(t)$ – variabila de decizie, aplicarea teoriei programării dinamice în forma continuă [2, 3] duce la relaţia de bază:

$$\frac{\partial f^*}{\partial t} = - \underset{T(t)}{Opt} \left\{ F[x_1(t) \ldots x_m(t),\ T(t)] + \right.$$

$$\left. + \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial f^*}{\partial x_j} h_j [x_1(t) \ldots x_m(t),\ T(t)] \right\} \qquad (6)$$

Pentru a se putea aplica relaţia anterioară la problema optimizării proceselor de rectificare discontinuă, se elimină mai întîi restricţia globală (3) prin introducerea ei în funcţia obiectiv (1), în baza metodei multiplicatorilor Lagrange.

Deci, rezultă că se va urmări:

$$\underset{Q_D}{\text{Max}} \left\{ \int_0^{t_T} Q_D(t)\,\mathrm{d}t - \lambda \left[\int_0^{t_T} Q_D(t) \cdot x_D [x_W(t),\ Q_D(t)]\,\mathrm{d}t - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \bar{x}_D \int_0^{t_T} Q_D(t) \cdot \mathrm{d}t \right] \right\} = \underset{Q_D}{\text{Max}} \int_0^{t_D} Q_D(t) \left\{ 1 - \lambda \left[\bar{x}_D - \right.\right.$$

$$\left.\left. - x_D [x_W(t),\ Q_D(t)] \right] \right\} \cdot \mathrm{d}t \qquad (7)$$

cu respectarea restricţiilor (1) şi (2), λ fiind un multiplicator Lagrange.

Aplicarea relaţiei generale (6) în acest caz concret duce la:

$$\frac{\partial f^*}{\partial t} = - \underset{Q_T(t)}{\text{Max}} \left\{ F[x_W(t),\ Q_D(t)] + \frac{\partial f^*}{\partial W} \cdot [-Q_D(t)] + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial f^*}{\partial x_W} \frac{Q_D(t)}{W(t)} \left[x_W(t) - x_D [x_W(t),\ Q_D(t)] \right] \right\} \qquad (8)$$

unde variabilele de stare sînt $W(t)$ şi $x_W(t)$, variabila de decizie este $Q_D(t)$, iar

$$F \equiv Q_D(t) \left\{ 1 - \lambda \left[x_D - x_D [x_W(t),\ Q_D(t)] \right] \right\} \qquad (9)$$

Ecuaţia diferenţială cu derivate parţiale (8) este transformabilă cu ajutorul metodei variabilei caracteristice [4] într-un sistem de ecuaţii diferenţiale ordinare, rezolvabil prin metode numerice simple, ca Runge-Kutta, Euler etc.

Dificultatea esenţială a acestei modalităţi de lucru constă în faptul că respectivele ecuaţii conţin ca parametru multiplicatorul λ, fiind necesară rezolvarea repetată a sistemului pentru diferite valori ale acestuia, pînă la satisfacerea restricţiei globale (3). În cadrul fiecărui pas de integrare există, de asemenea, cîte o buclă de iteraţii pentru determinarea concentraţiei distilatului $x_D(t)$, în funcţie de concentraţia respectivă a reziduului $x_W(t)$ şi de debitul de distilat $Q_D(t)$. (Se presupune o valoare pentru x_D, se face un calcul din taler în taler din blaz pînă în condensator, se compară valoarea astfel calculată a lui x_D cu cea presupusă, se corectează corespunzător x_D presupus, ş.a.m.d. pînă la x_D presupus = = x_D calculat).

Dacă se urmăreşte şi determinarea valorii optime a duratei totale de rectificare t_T^*, problema anterioară trebuie rezolvată integral de un anumit număr de ori, pentru diferite valori ale lui t_T (deoarece valoarea finală a parametrului λ depinde de t_T), iar apoi să se aleagă t_T^* corespunzător unei funcţii obiectiv a cheltuielilor minime sau a beneficiului maxim.

Această etapă nu a mai fost abordată de către C o n v e r s e şi G r o s s, datorită duratei de calcul destul de mari, necesară stabilirii politicii optime $Q_D^*(t)$ pentru o singură valoare t_T (circa 15 min pe un calculator Bendix G-20). Cauza principală a duratei ridicate de calcul se datoreşte iteraţiilor pe multiplicatorul λ, respectiv prezenţei restricţiei globale (3).

Rezolvarea problemei definite prin relaţiile (1), (2) şi (7) cu ajutorul principiului maximului duce, de asemenea, la un sistem de ecuaţii diferenţiale ordinare, similar cu cel obţinut prin aplicarea metodei variabilei caracteristice asupra ecuaţiei (8) [1].

O nouă formulare a problemei de optimizare

Problema optimizării proceselor de rectificare discontinuă este reformulată după cum urmează: în loc să se maximizeze producţia de distilat obţinută într-o anumită perioadă de timp, se va minimiza durata totală a procesului necesar obţinerii unei cantităţi specificate de distilat, de puritate impusă. În această nouă formulare, optimizarea proceselor de rectificare discontinuă va deveni o problemă de alocare de resurse, rezolvabilă, de asemenea, cu ajutorul programării dinamice. Deşi condiţia de puritate a distilatului rămîne în continuare prezentă, aşa cum se va vedea în cele ce urmează, prin această nouă formulare sînt eliminate practic complet inconvenientele respectivei restricţii globale.

Se urmăreşte, deci:

$$f^* = \text{Min}\ t_T = \text{Min} \int_0^{t_T} \mathrm{d}t \qquad (10)$$

sau împărţind procesul în N stadii discrete:

$$f_N^* = \text{Min} \sum_{i=1}^{N} t_i \qquad (11)$$

t_i fiind durata unui stadiu, respectiv a unui interval în care concentraţia lichidului din blaz scade de la $x_{W_{i-1}}$ la x_{W_i}.

Ca date iniţiale se presupun cunoscute cantitatea W_0 şi compoziţia x_{W_0} a lichidului încărcat în blazul coloanei, concentraţia finală x_{W_N} a componentului uşor în lichidul din blaz şi concentraţia medie impusă $\bar{x}_D$ a componentului uşor în distilatul colectat (se presupune separarea unui amestec binar).

Din rezolvarea ecuaţiilor de bilanţ global şi al componentului uşor, scrise pe întreaga durată a procesului respectiv:

$$W_0 - W_N = P_N \qquad (12)$$

$$W_0\, x_{W_0} - W_N\, x_{W_N} = P_N\, \bar{x}_D \qquad (13)$$

se calculează cantitatea totală de distilat P_N.

Dacă D_i este cantitatea distilată în cursul stadiului i şi dacă:

$$\sum_{i=1}^{N} D_i = P_N \qquad (14)$$

atunci condiţia referitoare la puritatea distilatului va fi îndeplinită.

În scopul formulării unei probleme de alocare de resurse [5] se consideră drept „alocaţii" cantităţile D_i, iar ca „activităţi" stadiile $i = 1,2 \ldots N$, caracterizate printr-o variaţie Δx_W a concentraţiei componentului uşor în lichidul din blaz, unde:

$$\Delta x_W = \frac{x_{W_0} - x_{W_N}}{N} \qquad (15)$$

Pentru stabilirea dependenţei funcţiei obiectiv a fiecărei „activităţi" în raport cu „alocaţia" corespunzătoare, respectiv a dependenţei lui t_i de D_i, se scriu mai întîi ecuaţiile de bilanţ de materiale pentru stadiul i;

$$W_{i-1} - W_i = D_i \qquad (16)$$

$$W_{i-1}\, x_{W_{i-1}} - W_i\, x_{W_i} = D_i\, x_{D_i} \qquad (17)$$

Pe de altă parte, conform notațiilor utilizate, sînt evident următoarele relații:

$$W_i = W_0 - \sum_{j=1}^{i} D_j \tag{18}$$

$$x_{W_{i-1}} = x_{W_0} - (i-1).\,\Delta x_W \tag{19}$$

$$x_{W_i} = x_{W_0} - i\Delta x_W \tag{20}$$

Din sistemul ecuațiilor (16) — (20) rezultă:

$$x_{D_i} = x_{W_0} + \left(\frac{W_0 - \sum_{j=1}^{i} D_j}{D_i} - i + 1 \right) \cdot \Delta x_W \tag{21}$$

și deci:

$$x_{D_i} = x_{D_i}\left(D_i, \sum_{j=1}^{i} D_j \right) \tag{22}$$

întrucît celelalte mărimi din relația (21) sînt constante.

Dacă intervalul Δx_W este suficient de mic, se poate considera că pe parcursul unui stadiu regimul este staționar. Conform concentrațiilor medii pe stadiu, corespunzătoare distilatului x_{D_i} și reziduului $(x_{W_i})_{med}$, unde:

$$(x_{W_i})_{med} = x_{W_{i-1}} - \frac{\Delta x_W}{2} \tag{23}$$

urmează a fi determinată valoarea medie ce trebuie impusă debitului de reflux în stadiul i.

În scopul reducerii în continuare a volumului de calcul, în loc de a se apela la procedura clasică iterativă (pe baza calculului din taler în taler [6]) s-a utilizat metoda mai simplă a lui G i l l i l a n d, ce constă în esență din folosirea unei dependențe între mărimile A și B, unde:

$$A = \frac{R - R_{min}}{R+1} \quad \text{și} \quad B = \frac{S - S_{min}}{S+1} \tag{24}$$

Refluxul minim R_{min} și numărul minim de unități de transfer S_{min} sînt calculabile cu ajutorul relațiilor lui Underwood și respectiv Fenske, aplicate pentru cazul unui amestec binar:

$$R_{min} = \frac{1}{\alpha - 1}\left(\frac{x_D}{x_F} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right) \tag{25}$$

$$N_{min} = \frac{\log\left(\frac{x_D}{1 - x_D} \cdot \frac{1 - x_W}{x_W} \right)}{\log \alpha} - 1 \tag{26}$$

iar $S_{min} = N_{min} + 1$ cînd se lucrează cu condensator total și $S_{min} = N_{min} + 2$, pentru condensator parțial.

Conform funcționării coloanei de rectificare discontinuă ca o zonă de concentrare, s-a înlocuit în relațiile date valoarea concentrației de alimentare x_F cu $(x_{W_i})_{med}$.

În concordanță cu forma clasică de utilizare a metodei Gilliland pentru determinarea numărului de talere teoretice corespunzătoare unui anumit debit de reflux, în literatură sînt prezentate relații pentru calculul lui B dîndu-se A. De exemplu, conform [7]:

$$B = 0{,}5039 - 0{,}5968\ A - 0{,}0908\ \log A$$

$$\text{pentru } 0{,}078 < A \leqslant 0{,}125 \tag{27, a}$$

$$B = 0{,}6257 - 0{,}9868\ A + 0{,}516\ A^2 - 0{,}1738\ A^3$$

$$\text{pentru } 0{,}125 < A < 1 \tag{27, b}$$

În cazul de față, metoda Gilliland este folosită într-o variantă deosebită, urmărindu-se problema inversă, respectiv determinarea refluxului R corespunzător unui S dat. ($S = N_T + 1$ pentru condensator total și $N_T + 2$ pentru condensator parțial). Întrucît urmează a fi calculat A dîndu-se B, rezolvarea corespunzătoare a ecuațiilor (27) nu ar fi posibilă decît prin metode numerice iterative, ceea ce ar anula tot avantajul simplității metodei. Pentru evitarea acestui lucru, s-a obținut exprimarea reciprocă a lui A în funcție de B:

$$A = 0{,}9600387 - 2{,}092867\ B + 0{,}2056986\ B^2 +$$

$$+ 2{,}81703\ B^3 - 2{,}90221\ B^4 \text{ pentru } 0 < B \leqslant 0{,}51 \tag{28, a}$$

$$A = 0{,}8565761 - 0{,}9489832\ B - 2{,}476372\ B^2 + 3{,}003658\ B^3$$

$$\text{pentru } B > 0{,}51 \tag{28, b}$$

Coeficienții polinoamelor (28) au fost calculați cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, pe baza corelării a cîte 100 de perechi de valori $A - B$ obținute cu ajutorul ecuațiilor (27). Eroarea relativă medie a relației (28, a) este de 0,09%, iar cea maximă de 1,26%. Pentru relația (28, b) eroarea relativă medie este 0,63%, iar cea maximă 19,3%.

Dacă $B < 0$, respectiv $S < S_{min}$, rectificarea este imposibilă chiar la reflux total.

Procedura anterioară de calcul al valorii medii a refluxului corespunzător stadiului i presupune că volatilitatea relativă a amestecului binar este constantă.

Dacă apar situații în care această ipoteză nu este acceptabilă, determinarea valorii corespunzătoare a refluxului se va face conform procedurii iterative uzual utilizate, care a fost menționată anterior, folosind o expresie adecvată pentru curba de echilibru lichid — vapori.

Discuția poate fi extinsă și asupra ipotezelor (prezente de altfel și în lucrarea lui C o n v e r s e și G r o s s) uzuale ce consideră talerele teoretice, vaporizarea molară constantă (ipoteza Mc Cabe-Thiele) și reținerea de lichid și vapori în coloană nulă. Această procedură de optimizare va rămîne în continuare valabilă și în cazurile în care se renunță la aceste ipoteze simplificatoare, cu modificarea corespunzătoare a modului de calcul al debitului de reflux. Corespunzător, volumul de calcul poate crește simțitor, astfel că renunțarea la respectivele ipoteze simplificatoare trebuie făcută cu deosebită precauție, numai cînd este temeinic justificată.

De remarcat faptul că obținerea fără calcul iterativ a valorii refluxului de la stadiul i, prin aplicarea metodei Gilliland, este tot o consecință a noii formulări a problemei optimizării proceselor de rectificare discontinuă. În cadrul variantei a lui C o n v e r s e și G r o s s aplicarea metodei Gilliland nu este posibilă, întrucît nu se cunoaște inițial valoarea concentrației x_D și, deci, nu este posibil calculul lui S_{min} și R_{min}.

Întrucît $(x_{W_i})_{med}$ are valori date, conform discretizării intervalului dintre x_{W_0} și x_{W_N}, rezultă că:

$$R_i = R_i(x_{D_i}) \tag{29}$$

sau ținînd cont de relația (22):

$$R_i = R_i\left(D_i, \sum_{j=1}^{i} D_j \right) \tag{30}$$

Pentru calculul duratelor stadiilor, urmează a fi scrisă o ecuație de bilanț al vaporilor produși în fierbătorul coloanei, pe durata unui stadiu:

$$Q_v\, t_i = D_i\,(R_i + 1) \tag{31}$$

unde, ca și în cadrul lucrării lui C o n v e r s e și G r o s s, s-a presupus că debitul de vapori Q_v produși în fierbător are o valoare constantă cunoscută.

În final, din relațiile (30) și (31), rezultă:

$$t_i = t_i\left(D_i, \sum_{j=1}^{i} D_j \right) \tag{32}$$

şi substituind în relaţia (11), urmează a fi determinat:

$$f_N^* = \underset{D_1, D_2 \ldots D_N}{\text{Min}} [t_1(D_1) + t_2(D_2, D_1 + D_2) + \ldots + t_N(D_N, D_1 + D_2 + \ldots + D_N)] \quad (33)$$

cu restricţiile:

$$\sum_{i=1}^{N} D_i = P_N \quad (34)$$

$$D_i > 0 \qquad i = 1,2 \ldots N \quad (35)$$

Faptul că valorile lui t_i (funcţiile obiectiv ale „activităţilor" i) nu depind numai de „alocaţia" D_i, ci şi de cantitatea totală de resurse pentru respectivele i activităţi nu împiedică aplicarea principiului de optimalitate (dacă t_i ar fi depins de $\sum_{j=1}^{k} D_j$, unde $k > i$, sau nu de suma alocaţiilor anterioare, ci de valorile propriu-zise ale acestora, nu ar mai fi fost posibilă folosirea programării dinamice).

Se notează cu P cantitatea totală distilată la sfîrşitul stadiului i, respectiv:

$$\sum_{j=1}^{i} D_j = P \quad (36)$$

iar cu $f_i^*(P)$ valoarea optimă a funcţiei obiectiv a procesului cu i stadii, la sfîrşitul cărora a distilat o cantitate P:

$$f_i^*(P) = \text{Min} \sum_{j=1}^{i} t_j(D_j, P) \quad (37)$$

Aplicarea principiului de optimalitate la problema de alocaţie definită prin relaţiile (33) — (36) duce la relaţia pentru calculul lui $f_i^*(P)$:

$$f_i^*(P) = \underset{D_i}{\text{Min}} \left[t_i(D_i, P) + f_{i-1}^*(P - D_i) \right] \quad i = 2 \ldots N \quad (38)$$

cu:

$$f_1^*(P = D_1) = t_1(D_1)$$

Utilizarea relaţiei anterioare pentru calculul funcţiilor $f_i^*(P)$ trebuie să ţină cont de faptul că alocaţiile D_i se încadrează într-un domeniu mai restrîns decît cel dintre O şi P.

Astfel, corespunzător condiţiei:

$$x_{D_i} < 1 \quad (39)$$

din relaţia (21) rezultă:

$$D_i > \frac{(W_0 - P) \cdot \Delta x_W}{1 - x_{W_0} + (i-1) \cdot \Delta x_W} \quad (40)$$

iar pentru $i = 1$, corespunzător cu $D_1 = P$:

$$D_1 > \frac{W_0 \cdot \Delta x_W}{1 - x_{W_0} + \Delta x_W} \quad (41)$$

Din condiţiile ca $D_i > 0$, $i = 1,2 \ldots N$, rezultă:

$$D_i < P \qquad i = 1,2 \ldots N - 1 \quad (42)$$

Procedura generală de rezolvare cu ajutorul programării dinamice a problemelor de alocaţie de resurse va fi aplicată în cazul de faţă după cum urmează:

1. Se propune o valoare, suficient de mică, pentru concentraţia finală a componentului uşor din lichidul din blaz, x_{W_N}. Se împarte în N intervale egale de mărime Δx_W domeniul dintre x_{W_0} şi x_{W_N}.

2. În conformitate cu valorile date ale lui W_0 şi $\bar{x}_D$, se calculează cantitatea totală de distilat P_N şi se împarte domeniul pe care pot lua valori „resursele" P ($0 < P \leqslant P_N$) în M intervale egale de mărime ΔP. Astfel, P va putea lua doar valorile discrete ale reţelei:

$$\Delta P,\ 2 \cdot \Delta P \ldots j \cdot \Delta P \ldots M \cdot \Delta P$$

Se admite că fiecare termen al şirului de funcţii $f_i^*(P)$ va fi evaluat numai în punctele acestei reţele, denumită reţeaua „stărilor". Se presupune că toate „alocaţiile" D_i sînt discretizate, de asemenea, conform reţelei de mai sus. În caz contrar, pentru evaluarea funcţiilor $f_{i-1}^*(P - D_i)$, (38), ar fi necesare calcule de interpolare (liniară, parabolică etc.), care pot fi uneori o sursă importantă de erori.

3. Pentru $i = 1$, se determină imediat $f_1^*(D_1) = t_1(D_1)$, pentru $D_1 > D_{1_{\min}}$ (unde $D_{1_{\min}}$ este calculat conform relaţiei (41)) şi $D_1 \leqslant (M - N + 1) \cdot \Delta P$, deoarece $D_2, D_3 \ldots D_N > 0$.

4. Pentru $i = 2,3 \ldots N$ se determină $f_i^*(P)$ (unde $\Delta P < P \leqslant M \cdot \Delta P$) conform relaţiei (38), prin atribuirea lui D_i a tuturor valorilor reţelei de mai sus cuprinse între $D_{i_{\min}}$ [(calculat în baza relaţiei (40))] şi $P - (i-1)\,\Delta P$ şi alegerea valorii minime corespunzătoare a funcţiei $f_i(P)$. În calculul funcţiilor $f_i(P)$ pentru diferitele valori D_i, se folosesc valorile anterior determinate $f_{i-1}^*(P - D_i)$. Se reţin valorile optime corespunzătoare $D_i^*(P)$, ce vor constitui în final matricea $N \times M$ dimensională a deciziilor optime. În realitate, P nu este necesar să ia pentru fiecare i toate valorile discrete ale reţelei de stări, ci corespunzător condiţiilor ca $D_i > 0$ şi $D_i > D_{i_{\min}}$ doar valori între $D_{1_{min}} + (i-1)\,\Delta P$ şi $(M - N + i) \cdot \Delta P$. Valorilor duratelor corespunzătoare combinaţiilor de P şi D_i ce nu au sens, sau pentru care se găseşte că $x_{D_i} \geqslant 1$, li se atribuie valori convenţionale foarte mari, iar deciziilor D_i respective, de asemenea convenţional, valoarea zero.

5. Pentru determinarea politicii optime de operare a procesului cu N stadii, în matricea deciziilor optime, în coloana N (corespunzător ultimului stadiu) şi linia M(corespunzătoare cantităţii totale de distilat P_N) se găseşte „alocaţia" optimă $D_N^*(P_N)$. În coloana $N - 1$ şi pe linia corespunzătoare lui $P_N - D_N^*$ se determină „alocaţia" optimă $D_{N-1}^*(P_N - D_N^*)$ şi operaţiile se repetă similar pentru stadiile $N - 2$, $N - 3 \ldots 1$.

De remarcat faptul că, întrucît $\sum_{i=1}^{N} D_i^* = P_N$, condiţia referitoare la puritatea distilatului a fost îndeplinită, fără a mai fi implicate nici un fel de calcule iterative nedorite.

Determinarea gradului optim de separare

Formularea optimizării proceselor de rectificare discontinuă ca o problemă de alocare de resurse mai prezintă şi avantajul că permite stabilirea compoziţiei finale optime a lichidului din blaz, respectiv pînă la ce grad de separare este optim să se lucreze, precum şi a politicii optime de operare corespunzătoare. Pentru aceasta, volumul suplimentar de calcul este extrem de redus.

Matricea deciziilor optime anterior construită permite rezolvarea unei întregi familii de probleme, şi anume aceea a optimizării operării respectivei separări pentru orice concentraţie finală a componentului uşor din reziduu mai mare sau egală cu x_{W_N} şi pentru orice cantitate totală de distilat mai mică sau egală cu P_N (corespunzător dimensiunilor maxime $N \times M$ şi paşilor Δx_W şi ΔP).

Presupunînd că în loc să se lucreze pînă la concentraţia finală x_{W_N}, se întrerupe operarea la x_{W_i}, unde $x_{W_i} < x_{W_N}$ şi menţinînd în continuare condiţia de puritate a distilatului, pe întreaga nouă durată a procesului, sînt valabile următoarele ecuaţii de bilanţ de materiale:

$$W_0 - W_i = P_i \quad (43)$$

$$W_0\, x_{W_0} - W_i\, x_{W_i} = P_i\, \bar{x}_D \quad (44)$$

de unde, se obține:

$$P_i = W_0 \frac{x_{W_0} - x_{W_i}}{\bar{x}_D - x_{W_i}} \tag{45}$$

unde este evident că $P_i < P_N$, întrucît $x_{W_i} > x_{W_N}$.

Politica optimă corespunzătoare procesului cu i stadii, pentru care condiția de puritate a distilatului este îndeplinită, va fi obținută de această dată plecînd de la elementul din matricea deciziilor optime situat pe coloana i și linia j, unde $j = P_i/\Delta P$. Dacă $P_i/\Delta P$ nu este un număr întreg, se alege cea mai apropiată valoare întreagă. Ca urmare, valoarea lui $\bar{x}_D$ recalculat va fi ușor modificată față de cea impusă, eroarea fiind cu atît mai mică cu cît pasul ΔP este mai mic.

Întrucît pentru orice x_{W_i}, unde $i \leqslant N$, se poate găsi o politică optimă de rectificare, urmează să fie aleasă cea corespunzătoare valorii celei mai convenabile $x^*_{W_i}$. În acest sens, se urmărește maximizarea beneficiului corespunzător procesului respectiv:

$$\text{Max } B_S = \text{Max } (V_P - C_{OP}) \tag{46}$$

Nu s-au considerat și cheltuielile de investiție, respectiv cheltuielile de amortizare a costului coloanei, condensatorului, fierbătorului etc., întrucît se pune problema optimizării operării procesului pe o instalație existentă. (Numărul de talere teoretice N_T și debitul de vapori produși în fierbător, respectiv condensați în condensator, au valori constante date).

Considerînd că doar distilatul este valoros, reziduul fiind un deșeu (ipoteza nu este obligatorie, problema fiind similară atunci cînd și reziduul are o anumită valoare), rezultă:

$$V_P = c_D \; P \tag{47}$$

În cadrul cheltuielilor de operare se vor considera doar cele cu utilitățile și forța de muncă, cheltuielile cu materia primă fiind constante (W_0 este dat).

Deci, considerînd coloana operată optim, respectivele cheltuieli vor fi:

$$C_{OP} = c_H \; t^*_T \tag{48}$$

Împărțind cu costul constant c_D, rezultă că maximizarea beneficiului este echivalentă cu cea a următoarei funcții obiectiv:

$$f_B = P - Ct^*_T \tag{49}$$

unde $C = c_H/c_D$.

Dar, pentru diferite valori ale lui x_{W_i}, P corespunde cu P_i calculat în relația (45), iar t^*_T cu $f^*_i(P_i)$.

Considerente tehnologice impun, de obicei, limitarea inferioară și superioară a concentrației finale a componentului ușor în reziduu, respectiv:

$$x_{W_0} - L \cdot \Delta x_W = x_{W_{\max}} \geqslant x_{W_i} \geqslant x_{W_{\min}} = x_{W_0} - N \cdot \Delta x_W \tag{50}$$

După evaluarea directă a celor $N - L$ valori ale funcției obiectiv din relația (49), se alege $x^*_{W_i}$ corespunzător maximului acesteia, iar apoi se determină în modul anterior expus respectiva politică optimă de operare.

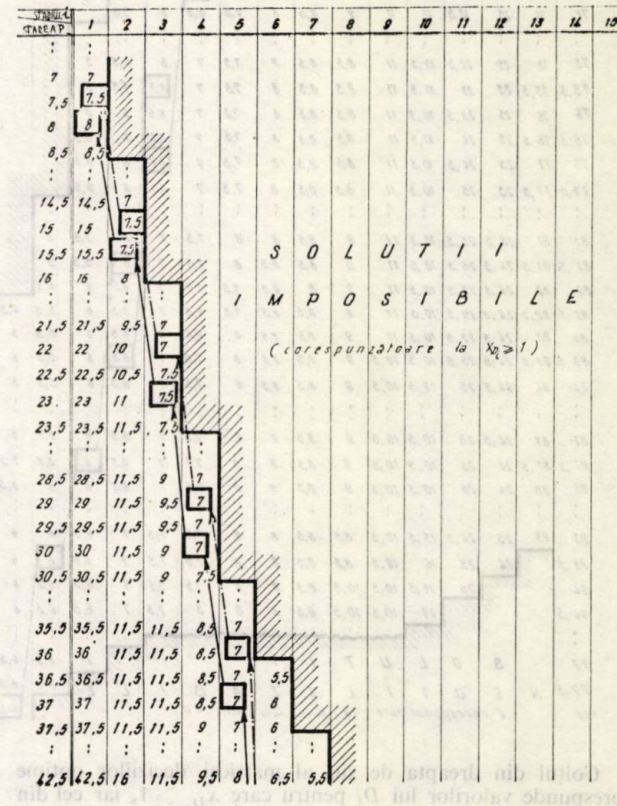
Exemplificare numerică

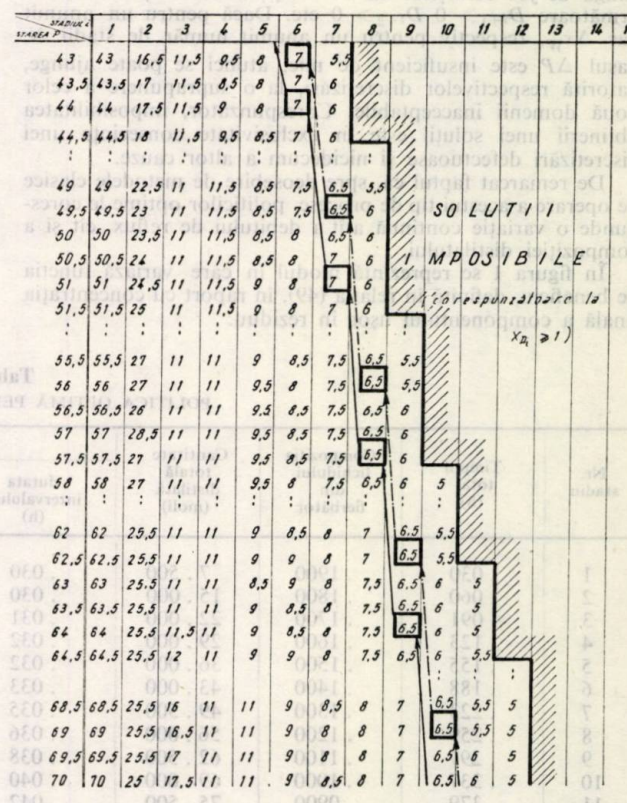
Pentru o aplicație numerică s-au ales următoarele date: $W_0 = 500$ moli; $x_{W_0} = 0{,}2$; $x_{W_N} = x_{W_{\min}} = 0{,}05$; $x_{W_{\max}} = 0{,}12$; $\bar{x}_D = 0{,}8$; $\alpha = 2{,}5$; $Q_v = 1000$ moli/h; $N_T = 8$ (și condensator total); $C = 125$ lei/h/lei/mol.

S-a impus numărul de stadii $N = 15$ și numărul de stări $M = 200$. (Deci $\Delta x_W = 0{,}01$ și $\Delta P = 0{,}5$).

Tabelul 1

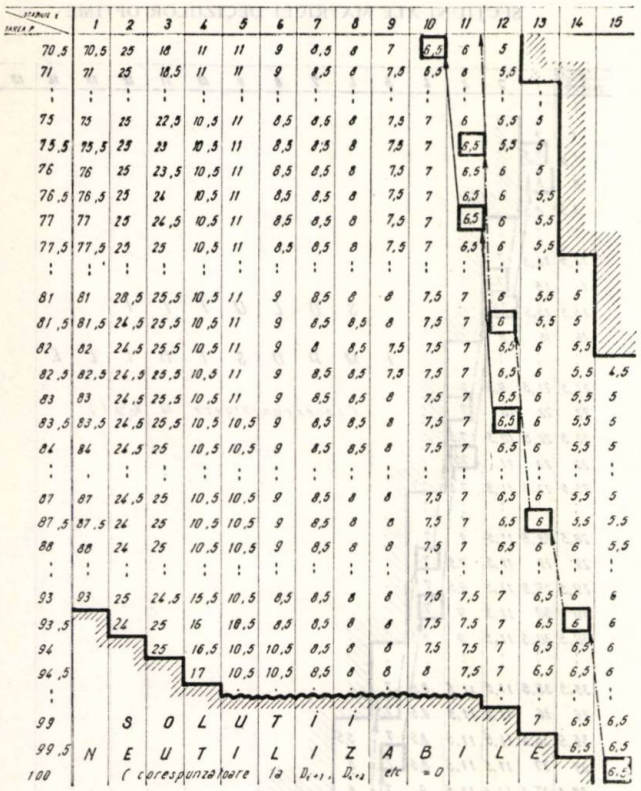
SECȚIUNI ALE MATRICEI DECIZIILOR OPTIME





În tabelul 1 sînt prezentate secțiuni ale matricei deciziilor optime, precum și modul în care se construiesc politicile optime corespunzătoare lui $x_{W_N} = 0{,}05$ și lui $x^*_{W_i} = 0{,}08$, expuse în întregime în tabelele 2 și 3.

Tabelul 1 *(Continuare)*



Colţul din dreapta de sus al matricei deciziilor optime corespunde valorilor lui D_i pentru care $x_{D_i} \geqslant 1$, iar cel din stînga de jos cerinţelor ca $D_i < P_N$, astfel ca şi în stadiile următoare $D_{i+1} > 0$ $D_{i+2} > 0$ etc. Dacă pentru un anumit pas Δx_W, respectiv pentru un anumit număr de stadii N, pasul ΔP este insuficient de mic, atunci se poate ajunge, datorită respectivelor discretizări, la o suprapunere a celor două domenii inacceptabile. Corespunzător, imposibilitatea obţinerii unei soluţii este în exclusivitate consecinţa unei discretizări defectuoase şi nicidecum a altor cauze.

De remarcat faptul că, spre deosebire de metodele clasice de operare a acestui tip de procese, politicilor optime le corespunde o variaţie continuă atît a debitului de reflux, cît şi a compoziţiei distilatului.

În figura 1 se reprezintă modul în care variază funcţia de beneficiu, definită în relaţia (49), în raport cu concentraţia finală a componentului uşor în reziduu.

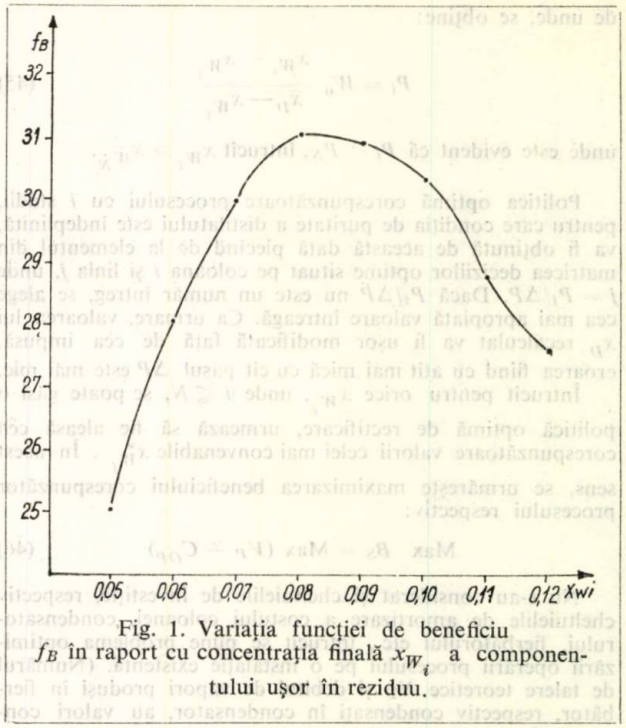


Fig. 1. Variaţia funcţiei de beneficiu f_B în raport cu concentraţia finală x_{W_i} a componentului uşor în reziduu.

Durata execuţiei acestui exemplu a fost de 2'6'' pe un calculator Felix C-256.

Concluzii

Eficienţa prezentei tratări, comparativ cu cea a lui Converse şi Gross [1], este evidentă. Deşi performanţele celor două sisteme de calcul utilizate sînt diferite, fiind favorabile calculatorului Felix C-256, trebuie reţinut faptul că prin noua abordare s-au rezolvat concomitent ambele laturi ale problemei: determinarea politicii optime şi a gradului optim de separare.

Creşterea productivităţii instalaţiilor de rectificare discontinuă operate optim nu este prea mare, în raport cu variantele de operare la regim de reflux constant, sau de concentraţie constantă a distilatului (pentru o serie de cazuri studiate, Converse şi Gross au găsit o creştere a productivităţii de maximum 5%). Totuşi, aplicarea politicilor optime de rectificare discontinuă merită atenţie, deoarece, în condiţiile existenţei unui sistem de reglare a procesului, nu necesită practic nici un fel de modificări ale instalaţiei sau alte cheltuieli suplimentare.

Tabelul 2

POLITICA OPTIMĂ PENTRU X_W FINAL = .0500

Nr. stadiu	Timpul total (h)	Compoziţia lichidului din fierbător	Cantitate totală distilată (moli)	Valoarea pe interval				
				durata intervalului (h)	cantitate distilată (moli)	debit de distilat (moli /h)	reflux	compoziţia fracţiunii distilate
1	.030	.1900	7.500	.030	7.500	251.890	2.97	.8567
2	.060	.1800	15.000	.030	7.500	250.978	2.98	.8367
3	.091	.1700	22.000	.031	7.000	223.159	3.48	.8629
4	.123	.1600	29.000	.032	7.000	221.111	3.52	.8429
5	.155	.1500	36.000	.032	7.000	217.711	3.59	.8229
6	.188	.1400	43.000	.033	7.000	213.059	3.69	.8029
7	.223	.1300	49.500	.035	6.500	184.912	4.41	.8331
8	.259	.1200	56.000	.036	6.500	179.078	4.58	.8131
9	.297	.1100	62.500	.038	6.500	171.953	4.82	.7931
10	.337	.1000	69.000	.040	6.500	163.561	5.11	.7731
11	.379	.0900	75.500	.042	6.500	153.896	5.50	.7531
12	.426	.0800	81.500	.047	6.000	126.877	6.88	.7875
13	.478	.0700	87.500	.052	6.000	115.988	7.62	.7675
14	.536	.0600	93.500	.058	6.000	103.775	8.64	.7475
15	.600	.0500	100.000	.064	6.500	101.705	8.83	.6754

Tabelul 3

POLITICA OPTIMĂ PENTRU X_W FINAL = .0800

Nr. stadiu	Timpul total (h)	Compoziţia lichidului din fierbător	Cantitate totală distilaţia (moli)	Valori pe interval				
				durata intervalului (h)	cantitate distilat (moli)	debit de distilat (moli/h)	reflux	compoziţia fracţiunii distilate
1	.029	.1900	8.000	.029	8.000	277.236	2.81	.8150
2	.059	.1800	15.500	.030	7.500	251.364	2.98	.8360
3	.089	.1700	23.000	.030	7.500	249.180	3.01	.8160
4	.120	.1600	30.000	.032	7.000	221.863	3.51	.8414
5	.152	.1500	37.000	.032	7.000	218.422	3.58	.8214
6	.185	.1400	44.000	.033	7.000	213.735	3.68	.8014
7	.219	.1300	51.000	.034	7.000	207.846	3.81	.7814
8	.255	.1200	57.500	.036	6.500	180.030	4.55	.8108
9	.293	.1100	64.000	.038	6.500	172.846	4.79	.7908
10	.332	.1000	70.500	.040	6.500	164.397	5.08	.7708
11	.374	.0900	77.000	.042	6.500	154.877	5.47	.7508
12	.419	.0800	83.500	.045	6.500	143.656	5.96	.7308

Notaţii

A, B — mărimi definite în relaţia (24);
B_S — valoarea beneficiului realizat, lei/şarjă;
c_D — costul unitar al distilatului, lei/mol;
c_H — valoarea cheltuielilor de operare într-o oră, lei/h;
C_{OP} — valoarea cheltuielilor totale de operare, lei/şarjă;
D_i — cantitatea distilată în stadiul i, moli;
D_i^* — cantitatea optimă distilată în stadiul i, moli;
$D_{i\min}$ — cantitatea minimă ce poate distila în stadiul i, moli;
F — integrantul funcţionalei ce constituie funcţia obiectiv;
f_B — funcţie de beneficiu definită în rel. (49);
f_N^*, f_i^* — valorile optime ale funcţiilor obiectiv corespunzătoare proceselor cu N şi, respectiv, i stadii;
h_j — funcţii ce apar în restricţiile locale (5);
M — numărul total de stări;
N — numărul total de stadii;
$N_{\min}$ — numărul minim de talere teoretice;
N_T — numărul de talere teoretice;
P — cantitatea totală de distilat, moli;
P_i, P_N — cantităţi totale de distilat la sfîrşitul stadiilor i, respectiv N moli;
Q_D — debitul de distilat, moli/h;
Q_D^* — debitul optim de distilat, moli/h;
Q_v — debitul de vapori produşi în fierbătorul coloanei, moli/h;
R — debitul de reflux (raportat la debitul de distilat);
$R_{\min}$ — refluxul minim;
R_i — valoarea medie a refluxului în cursul stadiului i;
S — numărul unităţilor de rectificare;
$S_{\min}$ — numărul minim (la reflux total) al unităţilor de rectificare;
T — variabila de decizie în relaţiile (4) — (6);
t — timpul, h;
t_i — durata stadiului i, h;
t_T — durata totală a procesului de rectificare discontinu, h;
t_m^* — durata totală optimă (minimă) a procesului de rectificare discontinuă, h;
V_P — valoarea producţiei realizate, lei/şarjă;
W — cantitatea de lichid din blaz, moli;
W_0 — cantitatea de lichid din blaz introdusă iniţial, moli;
W_i, W_N — cantitatea de lichid existentă în blaz la sfîrşitul stadiilor i, respectiv N, moli;
$x_1 \ldots x_m$ — variabile de stare în relaţiile (4) — (6);
x_D — concentraţia componentului uşor în distilat;
$\bar{x}_D$ — concentraţia medie impusă a componentului uşor în produsul distilat;
x_{Di} — concentraţia medie a componentului uşor în fracţiunea distilată în stadiul i;
x_F — concentraţia componentului uşor în lichidul de alimentare;
x_W — concentraţia componentului uşor în reziduu;
x_{W_0} — concentraţia iniţială a componentului uşor în reziduu;
x_{W_i}, x_{W_N} — concentraţiile componentului uşor în reziduu la sfîrşitul stadiilor i, respectiv N;
$(x_{W_i})_{\text{med}}$ — concentraţia medie pe stadiul i a componentului uşor în reziduu;
$x_{W_{\max}}$, $x_{W_{\min}}$ — concentraţiile finale maximă şi, respectiv, minimă ale componentului uşor în reziduu;
α — volatilitatea medie relativă a amestecului binar separat;
ΔP — mărimea pasului reţelei stărilor;
Δx_W — mărimea pasului reţelei stadiilor;
λ — multiplicator Lagrange.

Notă: Toate concentraţiile sînt exprimate în fracţii molare

Bibliografie

1. Converse, A., O. şi Gross, G., D., I.E.C. Fundam. 2, nr. 3 1963, p. 217
2. Beveridge, G., S., G. şi Schechter, R., S., „Optimisation: Theory and Practice", New-York, Mc Graw Hill Inc. 1970.
3. Aris, R., „Optimal Design of Chemical Reactors", Academic Press, New-York, 1961.
4. Racoveanu, N., Dodescu, Gh. şi Mincu, I., „Metode numerice pentru ecuaţii cu derivate parţiale de tip hiperbolic", cap. 4 Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
5. Bellman, R., E. şi Dreyfus, S., E., „Programare dinamică aplicată", (trad. din lb. engleză), cap. 1., Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
6. Bratu, E., A. „Operaţii şi utilaje în industria chimică", 2, cap. 27, ed. a 2-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
7. Van Winkle, N. şi Todd, W., G., Chem. Eng. 78, nr. 18, 1971, p. 136.

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Considerații privind un nou mod de reprezentare, energetic—exergetic, al bilanțului ciclului pompei termice cu comprimare de vapori. I

D.C.621.68

This article analyses the cycle of the vapour compressed thermal pump by means of irreversibility. First the equation is laid down which provides a balance-sheet of the losses caused by internal and external irreversibility of the working processes of thermal pumps. On the basis of the correlation existing between the calorific efficiency of the cycle and the latter's exergetic efficiency a new way of energetic-exergetic representation is put forward for the balance-sheet of the cycle of the vapour compressed thermal pump. It is demonstrated that, under the same conditions, the economy of the freon-11 vapour thermal pump is greater than that of the ammonium vapour one.

Necesitățile mereu crescînde de energie ale economiei naționale impun nu numai folosirea rațională a resurselor energetice de tipul combustibililor, ci și valorificarea unor resurse energetice secundare. Din acest punct de vedere se constată că, în ultima perioadă de timp, interesul pentru pompele termice a crescut considerabil și în țara noastră, mai ales o dată cu posibilitățile care se întrevăd în ceea ce privește valorificarea energiei resurselor hidrogeotermale. Pe această linie se situează o serie de lucrări [4, 5] care au permis optimizarea profilului unei stații-pilot de pompă termică cu vapori echipată cu compresor cu piston, utilizabilă pentru valorificarea unor resurse hidrogeotermale din țara noastră.

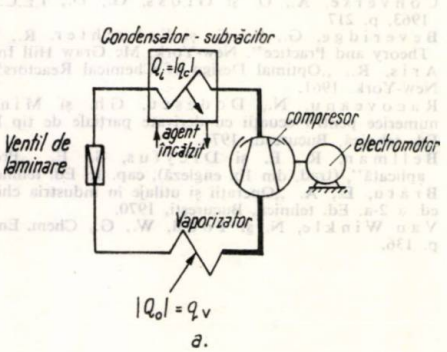
Dezvoltarea metodei exergetice de analiză termodinamică a proceselor ireversibile de lucru ale pompelor termice cu comprimare de vapori impune precizarea, pe baze noi, a corelației dintre eficiența calorifică în calitate de mărime care exprimă economicitatea și randamentul exergetic care ține seamă de pierderile cauzate de ireversibilitatea internă și externă a ciclului de funcționare a acestor instalații.

1. Schema pompei termice, ciclul de calcul și notațiile utilizate

În figura 1 sînt arătate schema de principiu (fig. 1,a) și ciclul de calcul al pompei termice cu comprimare de vapori reprezentat în diagrama *T-s* (fig. 1,b). Ipotezele care permit definirea ciclului sînt următoarele:

— procesul de comprimare *1—2* care are loc în compresorul instalației este un proces adiabat ireversibil, în care entropia specifică crește cu Δs_{ir_c};

— procesul de cedare a căldurii către spațiul încălzit *2—2'—3'—3* este un proces izobar de răcire-condensare-subrăcire în care entropia specifică scade cu $\Delta s_{q_{cd-sr}}$; în timpul condensării vaporilor temperatura T_c este superioară temperaturii T_i a spațiului



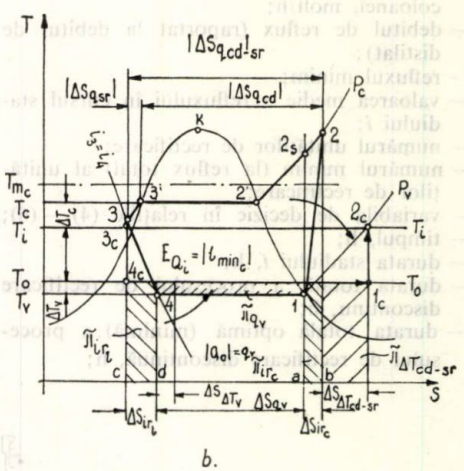


Fig. 1

încălzit cu diferența de temperatură ΔT_c necesară transferului ireversibil de căldură în condensator;

— procesul de laminare *3—4* care are loc în ventilul de reglaj al pompei termice este un proces adiabat ireversibil însoțit de creșterea entropiei specifice cu Δs_{ir_l};

— procesul de vaporizare izobar-izotermă *4—1* se desfășoară la o temperatură T_v inferioară temperaturii mediului ambiant T_0 cu diferența de temperatură ΔT_v necesară transferului ireversibil de căldură în vaporizatorul pompei termice.

Relațiile de calcul pentru mărimile caracteristice ale ciclului se stabilesc presupunînd că acesta este parcurs de unitatea de debit (1 kg/s):

— lucrul mecanic de comprimare, care este și lucrul mecanic al ciclului:

$$|l_c| = |l_{cl}| = i_2 - i_1, \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{\text{kW}}{\text{kg/s}} \tag{1}$$

— căldura cedată în procesul izobar de răcire-condensare-subrăcire:

$$|q_c| = i_2 - i_3 = \text{aria b22'3'3c} \tag{2}$$

— căldura preluată în procesul izobar de vaporizare:

$$q_v = i_1 - i_4 = i_1 - i_3 = \text{aria d41a} \tag{3}$$

Pentru determinarea parametrilor la finele comprimării se ține seamă de expresia randamentului intern al comprimării:

$$\eta_c = \frac{|l_{c_s}|}{|l_c|} = \frac{i_1 - i_{2_s}}{i_1 - i_2} \tag{4}$$

Eficiența calorifică a ciclului este exprimată de relația:

$$\mu_{cl} = \frac{|q_c|}{|l_c|} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_1} \tag{5}$$

2. Bilanțul pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale pompei termice

Ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru ale pompei termice cu vapori este o consecință a următoarelor cauze:

— *frecările interne* care se manifestă în procesele de comprimare și laminare a agentului, care se desfășoară în compresorul și ventilul de reglaj al pompei termice;

— *transferul de căldură* la diferențe finite de temperatură între agent și spațiul încălzit, respectiv mediul ambiant, care are loc în grupul condensator-subrăcitor și vaporizatorul instalației.

Ciclul pompei termice cu vapori fiind închis, rezultă că ecuațiile de bilanț energetic și entropic pot fi exprimate sub forma:

$$\left.\begin{aligned} \sum q &= l_c \\ \sum \Delta s_q + \sum \Delta s_{ir_{\text{int}}} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

în care:

$\sum q$ și l_c reprezintă suma schimburilor de căldură, respectiv lucrul mecanic consumat la parcurgerea de către agent a ciclului;

$\sum \Delta s_q$, $\sum \Delta s_{ir_{\text{int}}}$ — suma variațiilor de entropie datorită schimburilor de căldură, respectiv suma creșterilor de entropie cauzate de ireversibilitatea internă a proceselor de lucru.

Combinînd cele două ecuații pe baza teoremei Gouy-Stodola, rezultă în final:

$$\sum e_q = l_c + \sum \pi_{ir_{\text{int}}} \tag{7}$$

unde:

$$\sum e_q = e_{q_c} + e_{q_v} \tag{8}$$

reprezintă suma exergiilor căldurilor schimbate de agent cu spațiul încălzit și mediul ambiant;

$$\sum \pi_{ir_{\text{int}}} = \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \tag{9}$$

definește suma pierderilor provocate de ireversibilitatea internă a proceselor de comprimare și laminare.

Deoarece $l_c < 0$, rezultă că:

$$|l_c| = -e_{q_c} - e_{q_v} + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \tag{10}$$

Căldura preluată de agent în timpul vaporizării q_v fiind egală și de semn contrar cu căldura Q_0 cedată de mediul ambiant se poate nota cu $|\Delta S_0| = \frac{|Q_0|}{T_0} = \frac{q_v}{T_0}$ scăderea entropiei acestuia, ca urmare a acțiunii unui kg/s agent. Ca urmare, termenul:

$$\pi_{q_v} = |e_{q_v}| = -e_{q_v} = T_0(\Delta s_{q_v} - |\Delta S_0|) = T_0 \cdot \Delta s_{q_v} - q_v \tag{11}$$

are semnificația pierderii cauzate de ireversibilitatea transferului de căldură la o diferență finită de temperatură între mediul ambiant și agentul de lucru. În ultima relație Δs_{q_v} reprezintă creșterea entropiei agentului în timpul vaporizării, iar diferența $\Delta s_{q_v} - |\Delta S_0|$ caracterizează creșterea entropiei sistemului termodinamic mediu ambiant-agent, consecință a ireversibilității acestui transfer de căldură.

Notînd cu $\Delta s_{q_{cd-sr}}$ scăderea entropiei agentului în procesul de răcire-condensare-subrăcire și observînd că $|q_c| > T_0 |\Delta s_{q_{cd-sr}}|$ rezultă că $e_{q_c} < 0$, astfel că:

$$|e_{q_c}| = -e_{q_c} = |q_c| - T_0 |\Delta s_{q_{cd-sr}}| \tag{12}$$

definește exergia căldurii cedate de agent spațiului încălzit.

În aceste condiții, ecuația (10) poate fi scrisă sub forma:

$$|l_c| = |e_{q_c}| + \pi_{q_v} + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \tag{13}$$

O parte din exergia $|e_{q_c}|$ se pierde ca urmare a transferului ireversibil de căldură între agent și spațiul încălzit. Pentru a determina pierderea cauzată de ireversibilitatea acestui proces, se introduce temperatura termodinamică medie a procesului izobar de răcire-condensare-subrăcire:

$$T_{m_c} = \frac{|q_c|}{|\Delta s_{q_{cd-sr}}|} = \frac{i_2 - i_3}{s_2 - s_3} \tag{14}$$

Ca urmare, mărimea $|e_{q_c}| = \left(1 - \frac{T_0}{T_{m_c}}\right)|q_c|$ definește lucrul mecanic maxim care s-ar putea obține cu ajutorul unui ciclu Carnot (direct) delimitat de temperaturile T_{m_c} și T_0. Deoarece spațiul încălzit primește căldura $Q_i = |q_c|$ la temperatura $T_i < T_{m_c}$ rezultă că exergia acestei călduri are valoarea:

$$E_{Q_i} = \left(1 - \frac{T_o}{T_i}\right) Q_i = \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)|q_c| < |e_{q_c}| \quad (15)$$

Se observă că pierderea datorită ireversibilității transferului de căldură la diferențe finite de temperatură $T_{m_c} - T_i$ este dată de diferența exergiilor căldurii cedate de agent la temperatura T_{m_c} și preluate de spațiul încălzit la temperatura T_i. Notînd cu $\Delta S_i = \frac{Q_i}{T_i} = \frac{|q_c|}{T_i}$ creșterea entropiei spațiului încălzit corespunzătoare acțiunii unui kg/s de agent, rezultă că pierderea definită anterior poate fi exprimată sub forma:

$$\pi_{\Delta T_c} = |e_{q_c}| - E_{Q_i} = T_0\left(\Delta S_i - |\Delta s_{q_{cd-sr}}|\right) \quad (15)$$

unde diferența $\Delta S_i - |\Delta s_{q_{cd-sr}}|$ reprezintă creșterea entropiei sistemului agent-spațiu încălzit ca urmare a ireversibilității transferului de căldură.

Pe de altă parte, însă:

$$E_{Q_i} = \frac{Q_i}{\frac{T_i}{T_i - T_0}} = \frac{|q_c|}{\mu_C} = |l_{\min_C}| \quad (16)$$

unde:

$$\mu_C = \frac{T_i}{T_i - T_0} = \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T_i}} \quad (17)$$

definește eficiența calorifică a ciclului Carnot (inversat) de referință delimitat de temperaturile T_0, T_i și caracterizat prin consumul de lucru mecanic (minim) $|l_{\min_C}|$.

Deoarece $|e_{q_c}| = E_{Q_i} + \pi_{\Delta T_c} = |l_{\min_C}| + \pi_{\Delta T_c}$ se ajunge la forma finală a ecuației de bilanț exergetic al ciclului pompei termice cu vapori:

$$|l_c| = |l_{\min_C}| + \pi_{\Delta T_c} + \pi_{q_v} + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} =$$

$$= |l_{\min_C}| + \pi_e + \pi_i \quad (18)$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} \pi_e &= \pi_{\Delta T_c} + \pi_{q_v} \\ \pi_i &= \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

reprezintă suma pierderilor provocate de ireversibilitatea externă și, respectiv, internă a proceselor de lucru ale pompei termice cu vapori.

3. Corelația eficiență calorifică—randament exergetic

Randamentul exergetic al ciclului pompei termice caracterizează gradul de apropiere a acestuia în raport cu ciclul Carnot de referință definit:

$$\eta_{E_{c_l}} = \frac{E_{Q_i}}{|l_c|} = \frac{|l_{\min_C}|}{|l_c|} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{4}\pi_j}{|l_c|} =$$

$$= 1 - \sum_{j=1}^{4}\bar{\pi}_j \quad (20)$$

unde $\bar{\pi}_j = \frac{\pi_j}{|l_c|}$ reprezintă ponderea unei pierderi oarecare cauzate de ireversibilitate în lucrul mecanic al ciclului.

Se observă că între μ_{c_l} și $\eta_{E_{c_l}}$ există următoarea relație de legătură:

$$\mu_{c_l} = \mu_C \cdot \eta_{E_{c_l}} = \frac{1 - \sum_{j=1}^{4}\bar{\pi}_j}{1 - \frac{T_0}{T_i}} \quad (21)$$

Relația (21) demonstrează că economicitatea pompei termice depinde atît de intervalul minim de temperaturi $T_0 \ldots T_i$ luat în considerare prin μ_C, cît și de suma ponderilor pierderilor datorită ireversibilității, apreciată prin $\eta_{E_{c_l}}$. Dacă T_0 și T_i rămîn constante, evident, legile de variație a mărimilor μ_{c_l} și $\eta_{E_{c_l}}$ sînt identice; dacă una dintre temperaturi se modifică, cele două legi devin diferite, astfel că legea de variație a lui μ_{c_l} este rezultanta legilor de modificare a lui μ_C și $\eta_{E_{c_l}}$.

Introducînd și randamentul electromecanic η_{em} al grupului compresor-electromotor, rezultă că lucrul mecanic efectiv de comprimare este dat de:

$$|l_e| = \frac{|l_c|}{\eta_{em}} = |l_c| + \pi_{em} \quad (22)$$

În concluzie, deci, bilanțul exergetic efectiv este definit de ecuația:

$$|l_e| = |l_{\min_C}| + \pi_{ir_e} + \pi_{ir_l} + \pi_{q_v} + \pi_{\Delta T_c} + \pi_{em} \quad (23)$$

Randamentul exergetic efectiv al pompei termice se determină cu relația:

$$\eta_{E_e} = \frac{|l_{\min_C}|}{|l_e|} = \eta_{E_{c_l}} \cdot \eta_{em} = 1 - \sum_{j=1}^{5}\bar{\pi}'_j \quad (24)$$

unde $\bar{\pi}'_j$ reprezintă ponderea unei pierderi oarecare în lucrul mecanic efectiv.

Ca urmare, eficiența calorifică efectivă a pompei termice este precizată de relația:

$$\mu_e = \frac{|q_c|}{|l_e|} = \mu_{c_l} \cdot \eta_{em} = \mu_c \cdot \eta_{E_{c_l}} \cdot \eta_{em} = \mu_C \cdot \eta_{E_e} \quad (25)$$

4. Determinarea pierderilor cauzate de ireversibilitate

Pierderea datorită ireversibilității proceselor de comprimare și laminare:

$$\pi_{ir_c} = T_0 \cdot \Delta s_{ir_c} = T_0(s_2 - s_1) \tag{26}$$

$$\pi_{ir_l} = T_0 \cdot \Delta s_{ir_l} = T_0(s_4 - s_3) \tag{27}$$

Pierderea datorită ireversibilității procesului de transfer de căldură în vaporizator:

$$\pi_{q_v} = \left(T_0 \frac{\Delta s_{q_v}}{q_v} - 1\right) q_v = \left(\frac{T_0}{T_v} - 1\right)(i_1 - i_4) \tag{28}$$

Pierderea datorită ireversibilității procesului de transfer de căldură în condensator-subrăcitor:

$$\pi_{\Delta T_c} = T_o \left(\frac{|q_c|}{T_i} - |\Delta s_{q_{cd-sr}}|\right) = T_o \left[\frac{i_2 - i_3}{T_i} - (s_2 - s_3)\right] \tag{29}$$

Pierderea electromecanică:

$$\pi_{em} = |l_e| - |l_c| = (1 - \eta_{em})\,|l_c| \tag{30}$$

Printr-o haşurare corespunzătoare a ariilor suprafeţelor care definesc pierderile (fig. 1,b) sînt scoase în evidenţă semnificaţiile grafice ale acestora. O remarcă specială se face în legătură cu pierderea $\pi_{\Delta T_c}$; în acest scop se notează cu $\Delta s_{\Delta T_{cd-sr}} = \Delta S_i - |\Delta s_{q_{cd-sr}}|$ creşterea entropiei sistemului agent-spaţiu încălzit, astfel că $\pi_{\Delta T_c} = T_0 \cdot \Delta s_{\Delta T_{cd-sr}}$. Ca urmare, lucrul mecanic (minim) al ciclului Carnot (inversat), de referinţă delimitat de temperaturile T_0 şi T_i, capătă o semnificaţie grafică mai precisă observînd că:

$$|l_{\min_C}| = (T_i - T_0)\left(|\Delta s_{q_{cd-sr}}| + \Delta s_{\Delta T_{cd-sr}}\right) = \text{aria } 1c2c3c4c1c \tag{31}$$

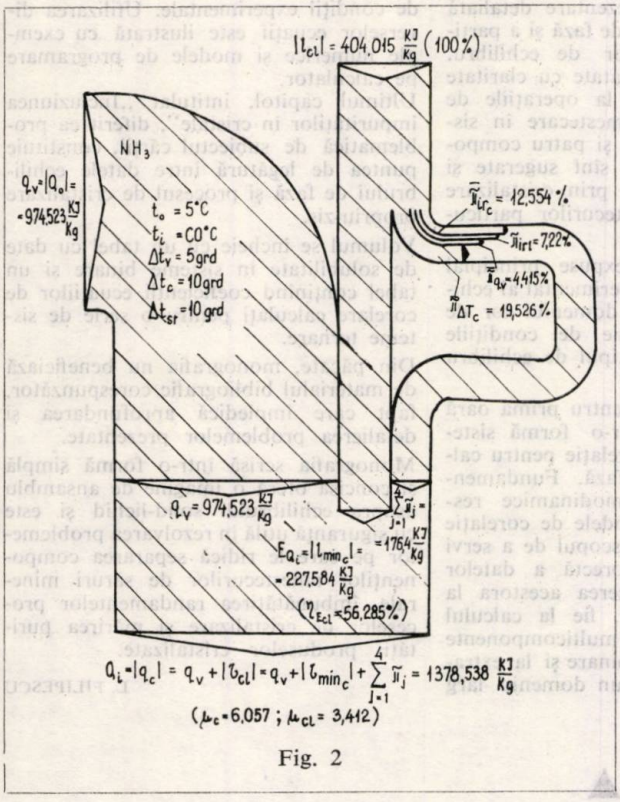


Fig. 2

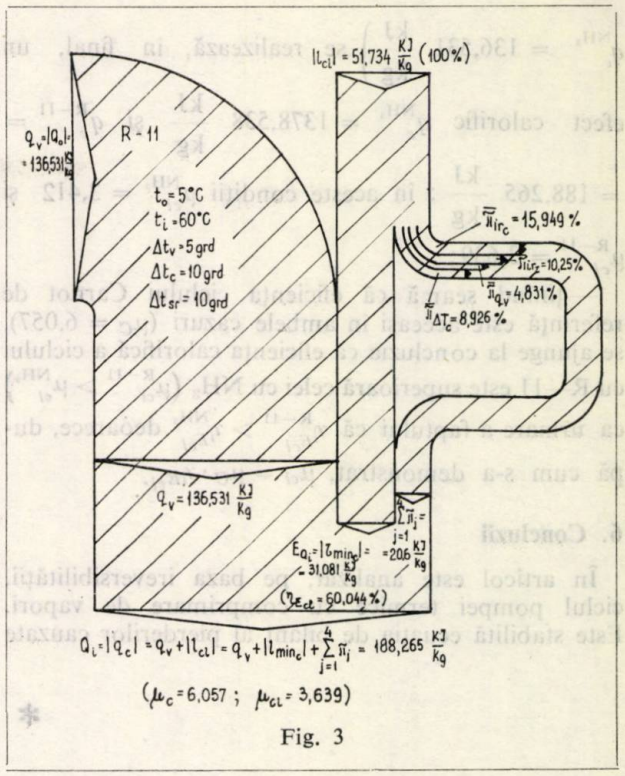


Fig. 3

5. Bilanţul energetic — exergetic al pompei termice cu vapori

Se consideră cazul unei pompe termice cu vapori care funcţionează în următoarele condiţii: $t_0 = +5°C$; $t_i = +60°C$; $\Delta t_c = 10$ grd; $\Delta t_v = 5$ grd; $\Delta t_{sr} = 10$ grd; $\eta_c = 0,8$; $\eta_{em} = 0.9$. Presupunînd că ciclul pompei termice este parcurs de amoniac şi, respectiv, de freon-11 au fost ridicate bilanţurile energetice-exergetice arătate în figurile 2 şi 3. Se remarcă următoarele:

— din lucrul mecanic necesar pentru realizarea ciclului $\left(|l_c|^{NH_3} = 404,015 \frac{kJ}{kg} \text{ şi } |l_c|^{R-11} = 51,734 \frac{kJ}{kg}\right)$ o parte importantă se consumă pentru acoperirea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor de lucru $\left(\sum_{j=1}^{4} \pi_j^{NH_3} = 176,4 \frac{kJ}{kg}\right.$ şi $\left.\sum_{j=1}^{4} \pi_j^{R-11} = 20,6 \frac{kJ}{kg}\right)$. Diferenţa $|l_c| - \sum \pi_j$ reprezintă exergia căldurii preluate de spaţiul încălzit, avînd semnificaţia lucrului mecanic (minim) al ciclului Carnot (inversat) de referinţă delimitat de temperaturile $T_0 = 278$ K şi $T_i = 333$ K $\left(|l_{\min_C}^{NH_3}| = 227,584 \frac{kJ}{kg}\right.$ şi $\left.|l_{\min_C}^{R-11}| = 31,081 \frac{kJ}{kg}\right)$; în aceste condiţii randamentul exergetic al ciclului care exprimă gradul de reversibilitate al acestuia este $\eta_{E_{c_l}}^{NH_3} = 56,3\%$ şi $\eta_{E_{c_l}}^{R-11} = 60,1\%$;

— prin preluarea în procesul de vaporizare, a căldurii din mediul ambiant $\left(q_v^{NH_3} = 974,523 \frac{kJ}{kg}\right.$ şi

$q_c^{NH_3} = 136{,}531 \frac{kJ}{kg}$) se realizează, în final, un efect calorific $q_c^{NH_3} = 1378{,}538 \frac{kJ}{kg}$ și $q_c^{R-11} = 188{,}265 \frac{kJ}{kg}$; în aceste condiții $\mu_{cl}^{NH_3} = 3{,}412$ și $\mu_{cl}^{R-11} = 3{,}639$;

— ținînd seamă că eficiența ciclului Carnot de referință este aceeași în ambele cazuri ($\mu_C = 6{,}057$), se ajunge la concluzia că eficiența calorifică a ciclului cu R—11 este superioară celei cu NH_3 ($\mu_{cl}^{R-11} > \mu_{cl}^{NH_3}$) ca urmare a faptului că $\eta_{E_{cl}}^{R-11} > \eta_{E_{cl}}^{NH_3}$ deoarece, după cum s-a demonstrat, $\mu_{cl} = \mu_C \cdot \eta_{E_{cl}}$.

6. Concluzii

În articol este analizat, pe baza ireversibilității, ciclul pompei termice cu comprimare de vapori. Este stabilită ecuația de bilanț al pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru ale instalației de pompă termică. Pe baza corelației între eficiența calorifică a ciclului și randamentul exergetic al acestuia este definit bilanțul energetic-exergetic al ciclului pompei termice cu comprimare mecanică de vapori. Se demonstrează că, în aceleași condiții, economicitatea pompei termice cu vapori de freon-11 este superioară celei care caracterizează funcționarea cu vapori de amoniac.

Bibliografie

1. Tull, H. R. New developments in heat-pump sistems. ASHRAE J., sept. 1966.
2. Sokolov, E. I., și Brodianski, V. M. Energheticeskie osnovî transformații tepla i proțessov ohlajdenia. Energhiia, Moskva, 1968.
3. Radcenco, Vs. Posibilități de optimizare a caracteristicilor pompelor de căldură cu comprimare de vapori prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitate. Rev. Chim., 24, 11, 1973.
4. Radcenco, Vs. și colab. Cercetări privind schemele de pompe termice utilizabile pentru valorificarea resurselor hidrogeotermale din R. S. România. Comunicare prezentată la cea de-a XIII-a sesiune științifică a Institutului politehnic-Cluj-Napoca, 1974.
5. Radcenco, Vs., și Duicu, T. Aspecte privind optimizarea instalației-pilot de pompă termică pentru valorificarea resurselor hidrotermice. Comunicare prezentată la Consfătuirea privind economia de energie în instalațiile frigorifice organizată la Institutul politehnic-Galați, 1974.
6. Radcenco, Vs. Termodinamică tehnică și mașini termice. Procese ireversibile. Ed. didactică și pedagogică., 1976.

* * *

recenzie

J. NÝVLT: Solid-liquid phase equilibria. **Echilibrele solid-lichid.** Ed. Academia, Praha, 1977, 248 pag.

În literatura de specialitate există numeroase monografii asupra echilibrului gaz-lichid, gaz-solid și lichid-lichid. Deși, în ultima perioadă s-a acumulat un bogat material experimental, sistematizat parțial sub formă de tabele în cîteva lucrări cunoscute, echilibrul solid-lichid face obiectul unui număr foarte redus de lucrări de sinteză, în marea lor majoritate publicate înainte de 1955.

Monografia scrisă de J.Nývlt abordează acest domeniu în general și echilibrul solid-lichid în sisteme apoase de săruri minerale în special, conținînd pe lîngă o sistematizare a cunoștințelor fundamentale și cîteva puncte de vedere originale, ca o generalizare a lucrărilor proprii ale autorului. Lucrarea este concepută într-o formă ușor accesibilă pentru orice nivel de pregătire, fiind destinată atît cercetătorilor cît și proiectanților în diverse ramuri ale industriei anorganice. În capitolele 1 și 2 sînt fixate noțiunile generale privind condițiile de echilibru, aplicarea legii fazelor în cazul sistemelor multicomponente și modul de exprimare grafică a echilibrului de fază.

Capitolul 3 face o prezentare detaliată a tipurilor de echilibru de fază și a particularităților diagramelor de echilibru. În acest capitol sînt tratate cu claritate problemele referitoare la operațiile de răcire, evaporare și amestecare în sisteme cu unul, doi, trei și patru componenți. În același timp sînt sugerate și precedeele de separare prin cristalizare a componenților amestecurilor particulare de săruri.

În capitolul 4 sînt expuse principial metodele de studiu experimental al echilibrului solid-lichid și domeniul lor de aplicabilitate în funcție de condițiile practice impuse și de tipul de echilibru de fază.

Capitolul 5 tratează (pentru prima oară într-o monografie), într-o formă sistematică, metodele de corelație pentru calculul echilibrului de fază. Fundamentate pe concepte termodinamice respectiv geometrice, metodele de corelație sînt expuse sintetic cu scopul de a servi fie la interpretarea corectă a datelor experimentale și reducerea acestora la un set minim necesar, fie la calculul echilibrului în sisteme multicomponente din datele sistemelor binare și la extrapolarea datelor peste un domeniu larg de condiții experimentale. Utilizarea diverselor ecuații este ilustrată cu exemple numerice și modele de programare pe calculator.

Ultimul capitol, intitulat „Incluziunea impurităților în cristale", diferit ca problematică de subiectul cărții, constituie puntea de legătură între datele echilibrului de fază și procesul de cristalizare propriu-zis.

Volumul se încheie cu un tabel cu date de solubilitate în sisteme binare și un tabel conținînd coeficienții ecuațiilor de corelare calculați pentru o serie de sisteme ternare.

Din păcate, monografia nu beneficiază de materialul bibliografic corespunzător, fapt care împiedică aprofundarea și detalierea problemelor prezentate.

Monografia scrisă într-o formă simplă și concisă oferă o imagine de ansamblu asupra echilibrului solid-lichid și este cu siguranță utilă în rezolvarea problemelor pe care le ridică separarea componenților amestecurilor de săruri minerale, îmbunătățirea randamentelor proceselor de cristalizare și mărirea purității produselor cristalizate.

L. FILIPESCU

▲ ▲ ▲

VICTOR I. POP
ŞERBAN I. IONESCU-HOMORÎCEANU

Utilizarea unor schimbători de ioni pentru epurarea apelor reziduale cu conţinut de acizi sulfonici

D.C. 628.543: 665.64

In order to eliminate remanent sulphonic acids resulting from the treatments by coagulation and precipitation of sulphonic lie, the authors resorted to anionites of medium or low basicity, determining their useful exchange capabilities. The latter were also examined by means of a cathionitic-anionitic system, in which case the retaining efficiency of sulphonic acids was much greater.

O metodă recentă pentru eliminarea detergenţilor ABS (alchilbenzensulfonat) se bazează pe schimb ionic. În 1966, A b r a m s obţine un brevet pentru îndepărtarea detergenţilor anionici prin tratare cu răşini slab bazice de tip fenolformaldehidă avînd grupe funcţionale aminice [1]. În aceeaşi perioadă, D u n n i n g [2, 3, 4, 5] brevetează un procedeu de îndepărtare a detergenţilor anionici din apele reziduale cu ajutorul schimbătorilor de ioni lichizi. H a r r i s o n [6] utilizează răşini lichide pentru îndepărtarea acizilor sulfonici din gudroanele acide ce rezultă din procesul de rafinare acidă a fracţiunilor petroliere. În literatură se citează posibilitatea eliberării anionilor tensioactivi prin răşini puternic alcaline. [7]. M a r t i n o l a [8] descrie proprietăţile unor răşini utilizabile la eliminarea substanţelor organice şi a detergenţilor.

Pentru a se evita o otrăvire ireversibilă a răşinilor puternic alcaline şi slab alcaline prin detergenţi, literatura de specialitate recomandă instalarea în capul instalaţiei a unei coloane cu o răşină schimbătoare adecvată. Aceasta fixează detergenţii şi deci protejează restul instalaţiei [9, 10].

H i n r i c h s şi S n o l y i n k au stabilit că răşinile slab bazice de tip fenolformaldehidă sînt foarte buni sorbenţi pentru unele specii organice anionice (benzensulfat, *p*-toluensulfat şi dodecilbenzensulfat) în soluţii cu *p*H între 2 şi 4 [11].

Suspensiile coloidale, uleiurile şi mare parte din substanţele organice nu fac schimburi ionice, dar dăunează răşinilor schimbătoare de ioni prin adsorbţie ireversibilă. Din aceste motive, apa supusă schimbului ionic trebuie să fie clară, lipsită de suspensii. De aceea se recomandă ca apa cu conţinut de acizi sulfonici să fie în prealabil epurată prin sedimentare, filtrare, coagulare sau prin tratări combinate.

În această lucrare s-a studiat posibilitatea eliminării acizilor sulfonici remanenţi în urma tratării prin coagulare [12] sau precipitare [13] a leşiei sulfonice, cu ajutorul unor anioniţi de bazicitate medie sau slabă, cărora li s-au determinat capacităţile utile de schimb. Acestea s-au examinat şi în cazul utilizării unui sistem de cationit-anionit.

Partea experimentală

S-au luat în lucru patru anioniţi de bazicitate medie sau slabă: Amberlite IRA-93, Duolite A 305, Lewatit MP 64 şi Wofatit AK 40 tehnic. Răşinile au fost granulare, cu dimensiuni aproximativ de 50 mesh şi au fost aduse în forma R—Cl prin tratare cu HCl, N.

Răşinile au fost testate iniţial pentru determinarea capacităţii de schimb şi selecţionarea aceleia cu randament mai bun. Pentru aceasta s-au folosit coloane de sticlă cu diametrul de 20 mm şi înălţimea de 300 mm, în care s-au încărcat cîte 50 cm³ răşină uscată. S-a lucrat cu leşie sulfonică coagulată în prealabil avînd un conţinut de acizi sulfonici de 600 mg/dm³. Alimentarea s-a făcut dintr-o pîlnie de separare cu un debit de 15—20 cm³/min şi din filtrat s-au luat periodic probe care s-au analizat pentru conţinutul de acizi sulfonici. Prin filtrele anionice s-au trecut probe de 500 cm³ leşie sulfonică coagulată. Epuizarea răşinii este indicată de creşterea rapidă în efluent a concentraţiei de acizi sulfonici.

Capacitatea de schimb volumetrică este dată de relaţia:

$$C = \frac{(A - A_1)\ V}{V_1}$$ g acizi sulfonici/dm³ schimbător;

în care:

A este concentraţia în acizi sulfonici a leşiei la intrare în filtrul anionic, mg/dm³;
A_1 — concentraţia în acizi sulfonici a leşiei la ieşire din filtrul anionic, mg/dm³;
V — volumul de leşie sulfonică trecută prin filtru, dm³;
V_1 — volumul schimbătorului anionic, cm³.

Din tabelul 1 se deduce că răşinile Lewatit MP 64 şi Wofatit AK 40 sînt cele mai adecvate pentru eliminarea acizilor sulfonici.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE A PATRU ANIONIŢI UTILIZAŢI LA ÎNDEPĂRTAREA ACIZILOR SULFONICI DIN APĂ

Caracteristici	Tipul anionitului			
	Amberlite IRA 93	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40	Duolite A 305
Capacitate de schimb, g acizi sulfonici/dm³ răşină	5,2	5,8	5,4	2,3
Cantitate de agent de regenerare, * gNaOH/dm³ răşină	51	38	40	50
Cantitate de agent de conversie, g HCl/dm³ răşină	36	36	36	36

sarcina = 0,3—0,4 dm³ apă filtrată/dm³ masă ionică × min
* valori indicate în prospectele firmelor respective

În figura 1 este redată variaţia conţinutului de acizi sulfonici din apa tratată, în funcţie de volumul de apă utilizat. Se constată că volumul de apă ce poate fi tratat pînă la atingerea unei concentraţii maxime, de exemplu, de 30 mg acizi sulfonici/dm³, diferenţiază şi mai pregnant tipurile de răşină testate. Din acest punct de vedere, Lewatit MP 64 s-a dovedit net superior celorlalte răşini.

Cele două răşini selecţionate au fost testate apoi pentru capacitatea utilă de schimb, înţelegînd prin aceasta cantitatea de acizi sulfonici în grame adsorbită de 1 dm³ răşină pînă la epuizarea ireversibilă a acesteia. Aceste experimentări au fost făcute discontinuu, prin amestecarea timp de o oră a 10 cm³ răşină cu leşia sulfonică coagulată, avînd 600 mg. acizi sulfonici/dm³. Cantitatea de leşie folosită pentru o tratare a fost de 500 cm³, ceea ce corespunde la o încărcare de 30 mg. acizi sulfonici/oră x cm³ răşină. Agitarea s-a realizat cu un agitator magnetic, într-un pahar Berzelius. După fiecare tratare, leşia a fost separată de granulele de răşină şi analizată pentru conţinutul de acizi sulfonici remanenţi, iar răşina a fost regenerată cu soluţie de hidroxid de sodiu 4%, în proporţie de 1:1 volume, la temperatura de 40°C, timp de o oră. Regenerarea s-a realizat tot în pahare Berzelius şi sub agitare. După spălare cu apă, pînă la reacţie neutră, răşina a fost convertită în forma R—Cl cu HCl, N, prin agitare timp de 40 min. Aceste operaţii, tratare-regenerare-convertire au fost

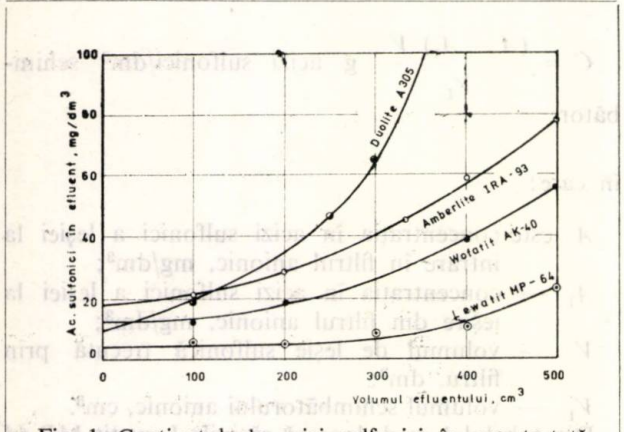


Fig. 1. Conţinutul de acizi sulfonici în apa tratată cu schimbători de ioni

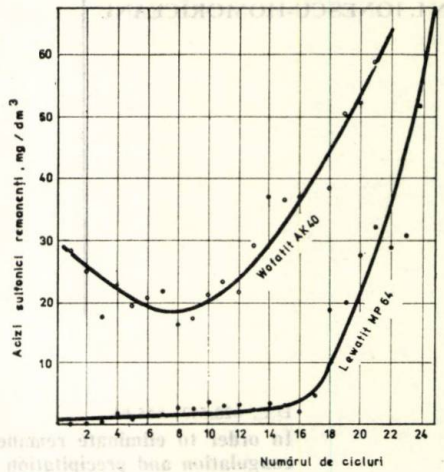


Fig. 2. Conţinutul de acizi sulfonici în apa tratată cu răşinile Lewatit MP64 şi Wofatit AK40 pînă la epuizarea totală a acestora

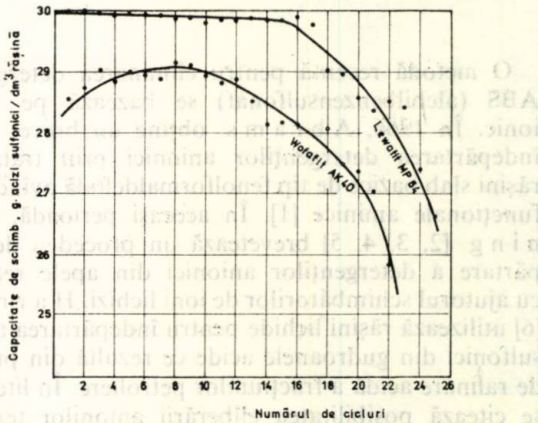


Fig. 3. Variaţia capacităţii de schimb ionic a răşinilor Lewatit MP 64 şi Wofatit AK 40, pînă la epuizarea totală a acestora

socotite un ciclu. Operaţiunile s-au repetat pînă la epuizarea răşinii, cînd capacitatea de schimb a scăzut cu aproximativ 10% din capacitatea iniţială. Pentru calculul capacităţii utile de schimb s-a considerat o sarcină volumetrică de 50 dm³ la dm³ schimbător şi oră şi un conţinut mediu de acizi sulfonici în leşia coagulată de 600 mg/dm³, ceea ce revine la o încărcare medie de 30 g acizi sulfonici la dm³ schimbător şi oră.

Capacitatea de schimb utilă se calculează din datele experimentale, cu ajutorul relaţiei:

$$Cu = \frac{N \times B \times W - \Sigma B_1 \cdot W}{W_1} \text{ g acizi sulfonici/dm}^3 \text{ schimbător}$$

în care:

N este numărul de cicluri;
W — cantitatea de leşie folosită pentru o tratare, dm³;
B — concentraţia în acizi sulfonici a leşiei supusă tratării, mg/dm³;
B_1 — concentraţia în acizi sulfonici a leşiei după fiecare tratare, mg/dm³;
W_1 — volumul schimbătorului anionic, cm³.

Testarea capacității utile de schimb s-a făcut la Lewatit MP 64 și Wofatit AK 40. Numărul de cicluri de funcționare rezultă din tabelul 2 și figurile 2 și 3.

Tabelul 2

CAPACITATEA DE SCHIMB A UNOR RĂȘINI ANIONICE LA O ÎNCĂRCARE MEDIE DE 30 g ACIZI SULFONICI/dm³ MASĂ IONICĂ ȘI ORĂ

Numărul de ciclu	Conținut de acizi sulfonici în apă tratată, mg/dm³		Capacitate de schimb pe ciclu, g acizi sulfonici/dm³ masă ionică.	
	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40
1	0,2	28,6	29,99	28,57
2	0,2	25,2	29,99	28,74
3	0,6	17,8	29,97	29,11
4	1,7	22,8	29,92	28,86
5	0,8	19,7	29,96	29,02
6	1,2	21,0	29,94	28,95
7	1,6	21,9	29,92	28,90
8	2,5	16,6	29,88	29,17
9	2,3	17,5	29,88	29,12
10	3,6	21,3	29,82	28,94
11	2,7	23,5	29,86	28,82
12	2,9	21,8	29,86	28,91
13	2,2	29,2	29,89	28,54
14	3,2	37	29,84	28,15
15	3,0	36,4	29,85	28,18
16	1,8	36,9	29,91	28,16
17	4,6	40,7	29,77	27,96
18	19,0	38,5	29,05	28,08
19	20,1	50,6	28,99	27,47
20	27,8	52,3	28,61	27,38
21	32,2	58,7	28,39	27,06
22	29,0	—	28,55	—
23	30,7	—	28,46	—
24	51,8	—	27,41	—
25	67,3	—	26,64	—
	$\Sigma B_1 = 313$	$\Sigma B_1 = 638$	$C_u = 734{,}15$	$C_u = 599{,}1$

Se constată că epuizarea ireversibilă a capacității de schimb a masei ionice survine la ambele tipuri după aproximativ același număr de cicluri, dar ținînd seama de conținutul acizilor sulfonici remanenți, respectiv de capacitatea de schimb, eficiența tipului Lewatit MP 46 este superioară.

Valorile capacității utile de schimb se cifrează la 734,4 g acizi sulfonici la dm³ masă ionică, în cazul tipului Lewatit MP 64, respectiv 600 g/dm³ la Wofatit AK 40.

Într-o ultimă experimentare, s-a încercat tratarea apei sulfonice într-un sistem de rășini schimbătoare de ioni cationit-anionit. Pentru aceasta s-au folosit două coloane de sticlă inseriate; prima a fost încărcată cu 50 cm³ Lewatit S 100, iar a doua cu 50 cm³ Lewatit MP 64. Încărcarea medie revine la 30 g acizi sulfonici/h. dm³ masă ionică. Alimentarea s-a făcut cu un debit de 15—20 cm³/min și s-au recoltat probe periodic, pentru analiză. Regenerarea s-a realizat trecînd prin coloane agentul de regenerare cu același debit ca al apei de alimentare.

Rezultatele experimentării sînt sistematizate în tabelul 3.

Tabelul 3

CONȚINUTUL DE ACIZI SULFONICI DIN LEȘIA SULFONICĂ FILTRATĂ PRINTR-UN SISTEM DE CATIONIT-ANIONIT

Volumul leșiei filtrate, dm³	Conținut de acizi sulfonici, mg/dm³
0,100	0,133
0,200	0,180
0,300	0,083
0,400	0,286
0,500	0,112
1,0	0,19
1,5	0,38
2,0	0,98
3,0	0,35
4,0	1,10
6,0	1,09
8,0	1,21
10,6	2,08

Calculînd capacitatea de schimb pentru un conținut inițial de 600 mg/dm³ acizi sulfonici și un conținut remanent de 1 mg/dm³ acizi sulfonicii se obține valoarea de 72 g acizi sulfonici/dm³ masă ionică. Se deduce că utilizarea unui sistem de cationit-anionit conduce la o creștere a eficienței de reținere a acizilor sulfonici.

Concluzii

Acizii sulfonici din apele afluente la instalațiile de epurare convenționale, chiar în concentrații relativ scăzute, afectează funcționarea acestora în condiții normale. Pentru eliminarea acizilor sulfonici remanenți în urma tratării prin coagulare sau precipitare a leșiei sulfonice, s-au utilizat anioniți de bazicitate medie sau slabă, cărora li s-au determinat capacitățile utile de schimb. Acestea s-au examinat și în cazul utilizării unui sistem de cationit-anionit. S-a constatat că în ultimul caz are loc o creștere a eficienței de reținere a acizilor sulfonici.

Bibliografie

1. Abrams, I. V., Removal of Anionic Surfactants from Liquids S.U.A. nr. 3.232.867, 1 febr, 1966.
2. Dunning, H. N., Kreevoy, M. M. și White, J. M., Ion Exchange of Anionic Surfactants. S.U.A. nr. 3.215.620 2 noiemb. 1965
3. White, J. M., Dunning, H. N. și Kreevoy, M. M. Quarternary Ammonium Reagents in the Ion Exchange of Anionic Surfactants. U.S.A. nr. 3.215.621., 2 noiemb., 1965.
4. Dunning, H. N., Kreevoy, M. M. și Whitw, J. M., Ion Exchange Process. S.U.A. nr. 3.215.622., 2 noiemb., 1965.
5. Dunning, H. N., White, J. M. și Wittcoff, H. Polymeric Liquid Anion Exchange Process, S.U.A. nr. 3.215.625, 2. noiemb. 1965.
6. Harrison, A. F., Louden, W. L. și Jones, G. Erdöl und Kohle. Erdgas. Petrochemie, **19**, nr. 8, p. 587—591 (aug. 1966).
7. * * * Gaz, Woda i Technica Sanitarna, nr. 7, p. 240—242 (1969).
8. Martinola, F. și Richter, A. Makroporöse Ionenstauscher und Adsorbentien zur Aufbereitung organisch belasteter Wässer. Jahrburh vom Wasser, 37, Verlag Chemie Wenheim, 1970, p. 250—264.
9. Wolff, J. J. Traitement des eaux contenant des détergents par les echangeurs d'ions. La Tribune du Cebedeau, **24**, nr. 336, noiemb. 1971, p. 487—490.
10. * * * Informations Chimie, nr. 8—9, 1971, p. 89—93.
11. Hinrichs, R. L. și Snolyink, V. L. Sorption of Benzensulfonates by Weak Base Anion Exchange Resins. Water Research, 10 nr. 1, ian. 1976 p. 79—87.
12. Cocheci, V., Pop, V. I., Bacaloglu, R., Martin, A. și Lörinczi, E. Cercetări privind epurarea apelor reziduale din rafinăriile de petrol și condiționarea nămolului rezultat cu ajutorul unor coagulanți anorganici complecși I Coagularea leșiei sulfonice. A cincea Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, București 1—4 septembrie, 1976.
13. Pop, V. I. Rev. Chim. **29**, nr. 1, 1978, p. 60

MARIA NICOLA
MARIA CONSTANTINESCU
TEODORA BADEA

Comportarea anodică a aluminiului în soluții de CH_3OH cu H_2SO_4

D. C. 669.713.7

Aluminium behaviour is investigated in methanol and sulphuric acid solution. In case of stationary potential aluminium is stable. As soon as the potential moves towards electro-positive values, metal corrosion in pitting occurs. The corrosive effect grows with the higher contents of sulphuric acid in the electrolyte.

Este cunoscut că o serie de metale, printre care și aluminiul și aliajele sale se corodează prin pitting în soluții ce conțin ioni de halogen. În astfel de cazuri, originea pittingului este atribuită adesea prezenței „defectelor" în stratul protector de oxid, defecte ce favorizează penetrația ionilor halogen prin acest strat. Acest proces, mărind conductibilitatea stratului de oxid conduce la creșterea vitezei de dizolvare localizată a metalului (pitting) [1—6].

Prezența unor anioni oxigenați, precum SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, CrO_4^{2-} etc., după cum arată Uhlig [7], inhibă coroziunea pitting a aluminiului și aliajelor acestuia chiar în soluțiile apoase ce conțin halogenuri. Pare de aceea surprinzător faptul că în soluții de metanol cu adaos mic de H_2SO_4, aluminiul se corodează prin pitting. O comportare asemănătoare cu aluminiul prezintă de asemenea Ti, Ni, și oțelul inoxidabil [8]. Apariția pittingului în astfel de cazuri, este de regulă observată la potențiale la care are loc oxidarea metanolului; produsele de oxidare anodică ale acestuia putînd fi, în funcție de potențialul realizat pe electrod, formaldehida (HCHO) și acidul formic (HCOOH) [8—9].

În această lucrare se fac investigații privind comportarea anodică a aluminiului în soluții de CH_3OH cu diferite adaosuri de H_2SO_4.

Metoda experimentală

Studiul experimental privind comportarea anodică a aluminiului în soluții de $CH_3OH + H_2SO_4$ s-a efectuat pe baza curbelor de polarizare anodică trasate în regim potențiostatic. Pentru aceasta s-a folosit un potențiostat tip PS 2. Trasarea curbelor de polarizare s-a făcut prin varierea potențialului în trepte de 40 mV și notarea intensității curentului după 3 min de la fixarea potențialului.

Probele supuse studiului, confecționate din tablă de aluminiu, de puritate 99,9%, de dimensiuni 1 cm × 1 cm, au fost prelucrate prin lustruire mecanică, degresare chimică cu sodă calcinată și apoi decapare timp de 10 min în soluție de Na OH 60 g/l încălzită la 60°C. Înaintea ridicării fiecărei curbe anodice, probele au fost prelucrate prin polarizare catodică, în soluția de studiat, timp de 15 min. la un potențial de —1,8 V/ECS.

Celula de polarizație folosită a fost prevăzută cu spații anodic și catodic separate prin diafragmă poroasă. Schema celulei este redată în figura 1.

Potențialele de electrod au fost măsurate prin comparație față de electrodul de calomel saturat (E.C.S.). Legarea electrodului de lucru cu electrodul de calomel saturat a fost astfel realizată încît să se evite accesul ionului clor la electrodul de lucru.

După fiecare experiență suprafața electrozilor a fost examinată cu ajutorul microscopului metalografic MIM 7.

Rezultate experimentale și interpretarea lor

Comportarea anodică a aluminiului în soluții de metanol cu diferite adaosuri de acid sulfuric s-a studiat atît prin trasarea curbelor de polarizare anodică în regim potențiostatic cît și prin menținerea probelor de aluminiu la diferite potențiale anodice, timp de circa 60 min.

Compozițiile soluțiilor folosite sînt redate în tabelul 1.

Pe curbele de polarizare anodică, redate în figura 2, se pot distinge mai multe domenii. Prima parte a curbelor reflectă creșterea rapidă a curentului odată cu deplasarea potențialului de la potențialul staționar spre valori mai electropozitive. La atingerea unei anumite valori a potențialului, curentul începe să

Tabelul 1

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI H_2SO_4 ȘI A CONDUCTIBILITĂȚII SOLUȚIILOR DE $CH_3OH + H_2SO_4$

Soluția nr.	1	2	3	4
Concentrația H_2SO_4, N	0,01	0,05	0,1	0,2
λ, $\Omega^{-1}cm^{-1} \times 10^5$	0,4	1,86	3,55	5,70

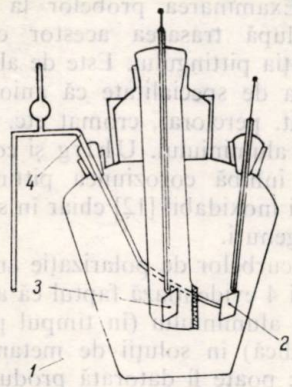


Fig. 1. Schema celulei de polarizație:
1 — corpul celulei; *2* — electrod de studiat (AL); *3* — contraelectrodul (Pt); *4* — sifon electrolitic.

scadă și rămîne constant pe un domeniu larg de potențiale. Trasarea curbelor de polarizare a fost condusă pînă la un potențial de circa 1400 mV/ECS, valoare pînă la care nu s-a observat modificarea curentului.

Parametrii electrochimici mai importanți, caracteristici procesului de oxidare anodică a aluminiului în soluții de metanol cu diferite adaosuri de acid sulfuric sînt redați în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII ELECTROCHIMICI PRIVIND OXIDAREA ANODICĂ A ALUMINIULUI ÎN SOLUȚII DE $CH_3OH + H_2SO_4$.

Parametrul	Soluțiile			
	1	2	3	4
E_s, mV/ECS	−360	−355	−360	−360
i_{max}, mA/cm²	1,26	6,9	14,4	21,5
E_1, mV/ECS	960	560	510	120
i_{min}, mA/cm²	0,063	0,21	0,255	15,8

Examinarea cu ajutorul microscopului metalografic MIM 7 a probelor de aluminiu, după trasarea curbelor de polarizare anodică, conduce la concluzia că aluminiul suferă procesul de coroziune pitting în toate soluțiile studiate. Coroziunea pitting cea mai puternică s-a obținut în soluția de $CH_3OH + H_2SO_4$ 0,2 N.

La simpla imersie în soluții de metanol cu adaos de acid sulfuric aluminiul este însă pasiv. Menținerea probelor de aluminiu în aceste soluții, la valoarea potențialului staționar, un timp oricît de îndelungat, nu conduce la formarea pittingului. Acest lucru a fost observat prin examinarea probelor cu ajutorul microscopului metalografic. Formarea filmului pasiv pe aluminiu, la simpla imersie în soluții de CH_3OH cu adaos mic de acid sulfuric poate fi datorată fie oxigenului provenit din ionul SO_4^{2-} așa cum arată E v a n s [10], fie oxigenului din moleculele de apă [11].

Polarizarea anodică însă, uneori chiar foarte mică, duce la formarea pittingului. Acest fapt a fost observat prin studierea microscopică a probelor după ce acestea au fost menținute diferiți timpi la potențiale mai electropozitive decît potențialul staționar. Coroziunea este cu atît mai accentuată cu cît potențialul aplicat este mai electropozitiv față de potențialul staționar. Curentul rezultat în procesul de coroziune, deci viteza procesului crește în timp, cu atît mai mult cu cît polarizația anodică este mai mare (tabelul 3).

Tabelul 3

VARIAȚIA CURENTULUI ÎN TIMP LA DIFERITE POLARIZAȚII ANODICE ALE ALUMINIULUI ÎN $CH_3OH + 0{,}1$ N H_2SO_4

E, mV/ECS	Densitatea de curent, mA/cm²				
Timp, min	1,0	10	20	30	60
−360	0	0	0	0	0
−200	0,012	0,13	0,13	0,25	0,4
0	0,033	1,0	3,0	5,0	9,0
+200	0,55	3,5	7,5	12,0	30,0

Distrugerea filmului pasiv de oxid de aluminiu superficial, în condițiile polarizării anodice, pare a

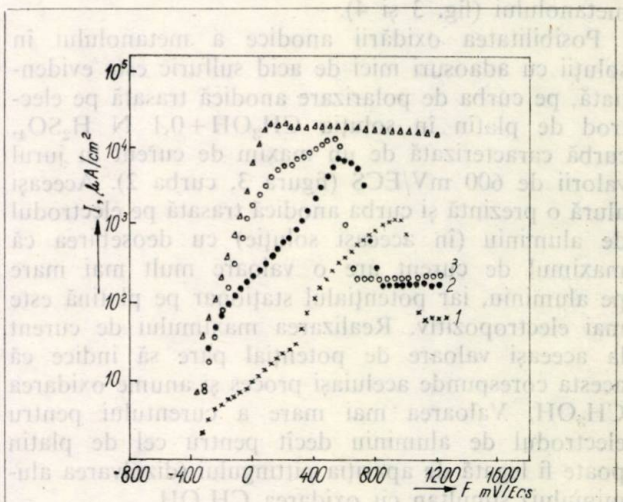


Fig. 2. Curbe de polarizație anodică pe aluminiu în soluții de $CH_3OH + H_2SO_4$. Concentrația H_2SO_4 *1*—0,01 N; *2*—0,05 N; *3*—0,1 N; *4*—0,2 N.

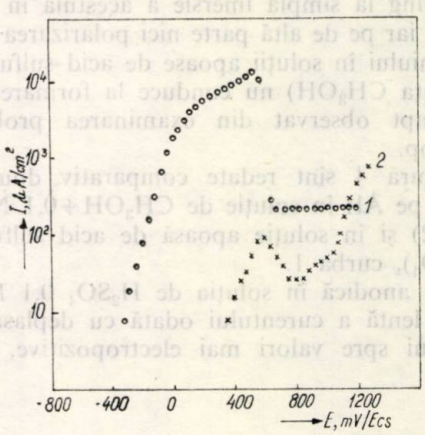


Fig. 3. Curbe de polarizație anodică în soluție de $CH_3OH + H_2SO_4$ 0,1 N pe electrod de aluminiu (curba *1*) și platină (curba *2*).

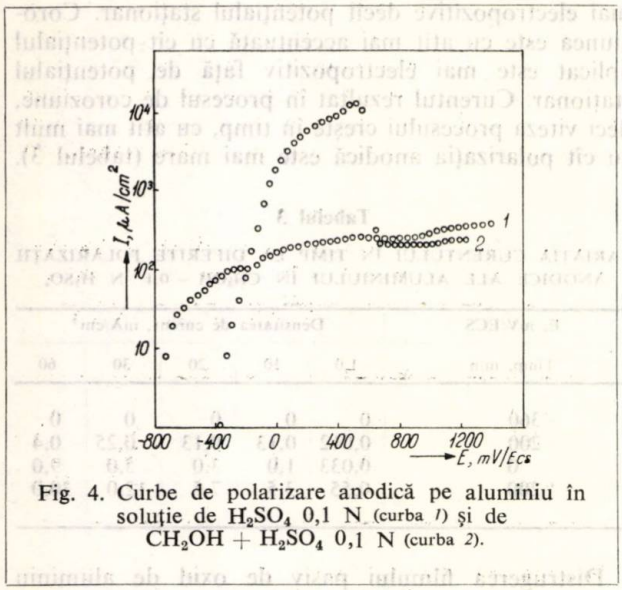


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pe aluminiu în soluție de H_2SO_4 0,1 N (curba *1*) și de $CH_2OH + H_2SO_4$ 0,1 N (curba *2*).

fi făcută de către produșii de oxidare anodică ai metanolului (fig. 3 și 4).

Posibilitatea oxidării anodice a metanolului în soluții cu adaosuri mici de acid sulfuric este evidențiată, pe curba de polarizare anodică trasată pe electrod de platin în soluția $CH_3OH + 0{,}1$ N H_2SO_4, curbă caracterizată de un maxim de curent în jurul valorii de 600 mV/ECS (figura 3, curba 2). Aceeași alură o prezintă și curba anodică trasată pe electrodul de aluminiu (în aceeași soluție) cu deosebirea că maximul de curent are o valoare mult mai mare pe aluminiu, iar potențialul staționar pe platină este mai electropozitiv. Realizarea maximului de curent la aceeași valoare de potențial pare să indice că acesta corespunde aceluiași proces și anume oxidarea CH_3OH. Valoarea mai mare a curentului pentru electrodul de aluminiu decît pentru cel de platin poate fi legată de apariția pittingului (dizolvarea aluminiului) simultan cu oxidarea CH_3OH.

Pare improbabilă apariția pittingului pe aluminiu polarizat anodic în soluțiile de metanol cu adaos de acid sulfuric datorită ionului SO_4^{2-} pe de o parte datorită faptului că aluminiul nu se corodează prin pitting la simpla imersie a acestuia în soluțiile studiate, iar pe de altă parte nici polarizarea anodică a aluminiului în soluții apoase de acid sulfuric (deci în absența CH_3OH) nu conduce la formarea pittingului, fapt observat din examinarea probelor la microscop.

În figura 4 sînt redate comparativ două curbe anodice pe Al: în soluție de $CH_3OH + 0{,}1$ N H_2SO_4 (curba 2) și în soluție apoasă de acid sulfuric (0,1 N H_2SO_4), curba 1.

Curba anodică în soluția de H_2SO_4 0,1 N indică variația lentă a curentului odată cu deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive, ceea ce corespunde cu formarea anodică a stratului de oxid de aluminiu. Examinarea probelor la microscopul metalografic, după trasarea acestor curbe, nu a evidențiat apariția pittingului. Este de altfel cunoscut și din literatura de specialitate că anionii oxigenați ca sulfat, azotat, perclorat, cromat etc. inhibă coroziunea pitting a aluminiului. Uhlig și coautorii arată că acești ioni inhibă coroziunea pitting a Al, [7] Fe [11], oțelului inoxidabil [12] chiar în soluții apoase ce conțin halogenuri.

Compararea curbelor de polarizație anodică redate în figurile 2,3 și 4 evidențiază faptul că apariția coroziunii pitting a aluminiului (în timpul procesului de polarizare anodică) în soluții de metanol cu adaos de acid sulfuric poate fi datorată produselor de oxidare ale CH_3OH (respectiv HCHO și HCOOH) care acționează asupra filmului superficial de oxid de aluminiu distrugîndu-l.

Mansfeld a observat de asemenea că nichelul și oțelul inoxidabil se corodează prin pitting la potențiale la care are loc descompunerea CH_3OH pe platină [8].

Accentuarea procesului de coroziune pitting odată cu creșterea cantității de acid sulfuric se poate datora faptului că aceste soluții conțin de asemenea și o cantitate mai mare de apă care poate favoriza disocierea HCOOH, rezultat în urma oxidării anodice a CH_3OH formînd $HCOO^-$, considerat de către Shreir și coautorii ca principal agent de pitting [3]. Creșterea conductibilității soluțiilor odată cu creșterea concentrației H_2SO_4 (tabelul 1) poate constitui de asemenea un argument în favoarea ipotezei formulate.

Elucidarea în întregime a posibilității reacției dintre produșii de oxidare anodică a CH_3OH și filmul protector de oxid de aluminiu necesită însă studii mult mai ample.

Simboluri

E_s — potențial staționar la imersie
i_{max} — densitate maximă de curent
E_1 — potențialul corespunzător curentului maxim
i_{min} — densitate minimă de curent
ECS — electrod saturat de calomel

Bibliografie

1. Hoar, T. P. Jahaton, J. J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 610
2. Heine, M. A., Keir, D. S. Pryor, M. J. J. Electrochem. Soc. **112**, **24** (1965)
3. Heine, M. A. Pryor, M. J. J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 1205
4. Heine, M. A., Pryor, M. J., J. Electrochem. Soc. **114**, 1967, p. 1001
5. Pryor, M. J. Corrosion Sci., **11**, 1971, p. 443
6. Hoar, T. P., Mears, D. C., Rothwel, G. P. Corrosion Sci., 5, 1965, p. 279
7. Böhm, H., Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 906
8. Mansfield, F. J. Electrochem. Soc., **120**, 1973, p. 188
9. Baizer, M. „Organic electrochemistry", 1973, p. 540
10. Evans, U. R. Electrochim. Acta, **16**, 1971, p. 1825
11. Matsuda, S., Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 156
12. Uhlig, H. H., Gilman, J. R. Z. Phys. Chem., **226**, 1964, p. 127
13. Piggot, A. R., Leckie, H. P., Shreir, L. L. Corrosion Sci., **5**, 1965 p. 165

GRIGORE POPA
RODICA NUȚESCU

Studiu spectrofotometric al reacției Sn (IV) cu Astrazon rosa FG, Astrazon rot 6B și Astrazon violet TBRL

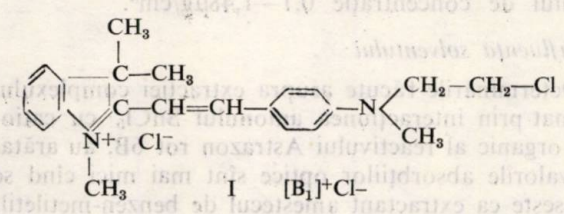
D.C. 546.814:543.42.062

In this paper the reaction of tin (IV) with two organic reagents: Astrazon rosa FG(I) and Astrazon rot 6B, is presented. Tin forms with both reagents, ionic association compounds that are easily extracted from a mixture of benzen and metiletilcetona (2:1). The compounds absorbtion maxima range to 540 nm and 555 nm. The Lambert-Beer law is observed in the concentration field 0,1—1,48 μg/cm³.

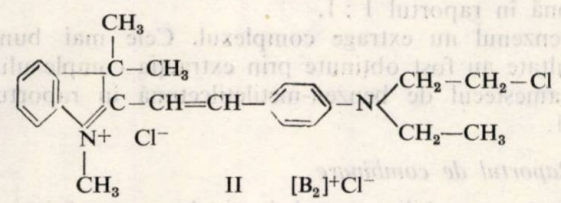
În această lucrare se studiază reacția Sn(IV) cu Astrazon rosa FG (I), Astrazon rot 6B (II) și Astrazon violet TBRL. Sn(IV) formează cu acești reactivi compuși de asociere ionică, ușor extractibili în amestecul de benzen-metiletilcetonă (2 : 1). Maximele de absorbție ale complecșilor sînt la 540 nm, 555 nm și respectiv 575 nm. Cu aceste sisteme se poate determina staniul între limitele 0,1—1,48 μg/cm³.

În mediu de acid clorhidric, $SnCl_4$ se găsește sub forma unui complex anionic ce formează compuși de asociere ionică cu diferiți liganzi organici bazici ca: verde brilliant [1], rodamina 6Zh [2], fenosafranină [3] etc. Aceste perechi ionice, ce apar la interacția unui complex anionic anorganic cu un reactiv organic cationic sînt ușor extrase de diferiți solvenți.

În această lucrare se prezintă reacția Sn(IV) în mediu de acid clorhidric cu Astrazon roza FG(I) și Astrazon rot 6B(II), două baze organice cu structură foarte asemănătoare.



I $[B_1]^+Cl^-$



II $[B_2]^+Cl^-$

Complexul anionic al $SnCl_4$, $[SnCl_5]^-$, interacționează cu cationul organic, formînd compuși de asociere ionică:

$$[SnCl_5]^- + [B_1]^+ \rightarrow [B_1]^+[SnCl_5]^-$$

sau

$$[SnCl_5[^- + [B_2]^+ \rightarrow [B_2]^+ [SnCl_5]^-$$

S-a cercetat și comportarea spectrofotometrică a sistemului Sn(IV) — Astrazon violet TBRL. Astrazonul rosa FG a mai fost utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a aurului [4].

Partea experimentală

Aparatura

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru, Speckol, Carl Zeiss-Jena.

Reactivii folosiți

— soluție $SnCl_4$ p.a.
— soluție de HCl 6 N
— acid clorhidric concentrat 37%
— soluție de Astrazon rosa FG 0,16% în apă distilată
— soluție de Astrazon rot 6B 0,36% în apă distilată
— amestecul de benzen-metiletilcetonă în raportul 2 : 1

Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă

În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbție ale complecșilor staniului cu reactivii organici I și II

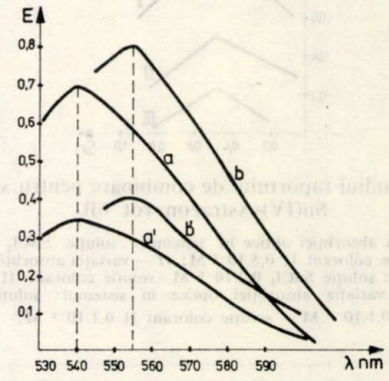


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale complecșilor staniului (IV) cu Astrazon rosa FG și Astrazon rot 6B:
a — spectrul de absorbție al complexului Sn(IV)-Astrazon rosa FG; *a'* — spectrul de absorbție al Astrazonului rosa FG; *b* — spectrul de absorbție al complexului Sn(IV)-Astrazon rot 6B; *b'* — spectrul de absorbție al Astrazonului rot 6B.

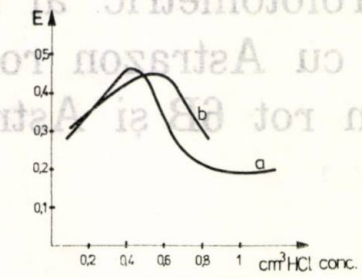


Fig. 2.

a — variația absorbției optice în funcție de *p*H în sistemul Sn(IV)-Astrazon rosa FG: *b* — variația absorbției optice în funcție de *p*H în sistemul Sn(IV)-Astrazon rot 6B.

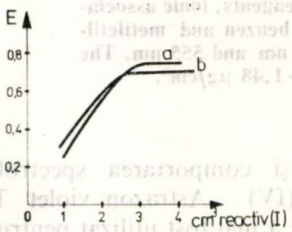


Fig. 3.

a-variația absorbției optice în funcție de concentrația colorantului Astrazon rosa FG; *b* — variația absorbției optice în funcție de concentrația colorantului Astrazon rot 6B.

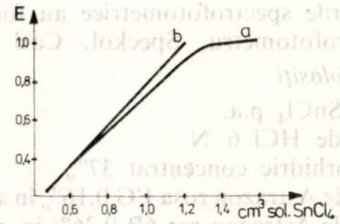


Fig. 4.

a — variația absorbției complexului Sn(IV)-Astrazon rosa FG cu concentrația de staniu; *b* — variația absorbției complexului Sn(IV)-Astrazon rot 6B cu concentrația de staniu.

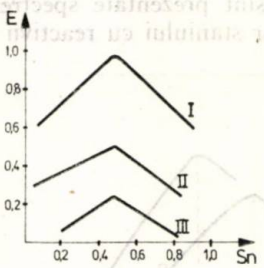


Fig. 5. Studiul raportului de combinare pentru sistemul Sn(IV)-Astrazon rot 6B.

I — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $0{,}5.10^{-2}$ M — soluție colorant II $0{,}5.10^{-2}$ M; *II* — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $0{,}2.10^{-2}$ M — soluție colorant II $0{,}2.10^{-2}$ M; *III* — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $0{,}1.10^{-2}$ M — soluție colorant II $0{,}1.10^{-2}$ M;

în mediu de acid clorhidric (curbele *a* și *b*) și ale soluțiilor-martor la aceeași valoare de *p*H (curbele *a'*, *b'*). Spectrele au fost obținute prin măsurarea absorbției optice ale unor soluții preparate în modul următor:

— în pîlnii de separare de 50 cm³ se pipetează 0,4—0,6 cm³ HCl conc,. 1 cm³ soluție $SnCl_4$ 10^{-3} M în HCl 6N, 3 cm³ soluție de colorant (I) 0,16% 3 cm³ soluție de colorant (II) 0,36% și se completează pînă la volum de 5 cm³ cu apă distilată. Probele se extrag cu cîte 20 cm³ amestec de benzen-metiletilcetonă (2 : 1) și se agită pîlniile timp de un minut.

Măsurătorile s-au făcut față de soluții martor preparate în același mod, dar fără staniu, la 540 nm și respectiv 555 nm.

Influența pH-ului

Variația absorbției optice în funcție de *p*H pentru sistemul Sn(IV)-Astrazon rosa FG și pentru sistemul Sn(IV)-Astrazon rot 6B este prezentată în figura 2. Absorbțiile optice pentru aceeași cantitate de staniu, au fost citite pentru primul sistem la 540 nm și pentru al doilea sistem la 555 nm.

Din această figură se observă că pentru primul sistem, absorbția optică maximă a complexului corespunde unei acidități de 2,6 N iar pentru al doilea sistem de 3,9 N. La acidități mai mari, se observă scăderea absorbției optice a complexului.

Influența concentrației reactivilor

Prin pipetarea unor cantități variabile de reactiv (I) respectiv (II) în pîlniile de separare, peste cantitățile corespunzătoare de acid clorhidric concentrat și soluție de $SnCl_4$ 10^{-3} M și urmărind variația absorbției optice se obțin graficele prezentate în figura 3.

În ambele cazuri se observă o creștere a absorbției pînă la un volum de 2,5 cm³ reactiv după care extincția rămîne practic constantă.

Influența concentrației staniului

Respectîndu-se condițiile de lucru descrise prin adăugarea unor cantități variabile de tetraclorură de staniu, dintr-o soluție de concentrație 10^{-3} M, și respectiv $1{,}25.10^{-3}$ M, se observă în figura 4 că absorbțiile optice variază proporțional, respectîndu-se în ambele sisteme legea Lambert-Beer în domeniul de concentrație 0,1—1,48μg/cm³.

Influența solventului

Determinările făcute asupra extracției complexului format prin interacțiunea anionului $SnCl_5^-$ cu cationul organic al reactivului Astrazon rot 6B, au arătat că valorile absorbțiilor optice sînt mai mici cînd se folosește ca extractant amestecul de benzen-metiletilcetonă în raportul 1 : 1.

Benzenul nu extrage complexul. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin extracția complexului cu amestecul de benzen-metiletilcetonă în raportul 2 : 1.

Raportul de combinare

Pentru a stabili raportul de combinare, se folosesc trei serii de soluții izomolare:

I { Soluție de $SnCl_4$ $0{,}5.10^{-2}$M
  { Soluție de Astrazon rot 6B $0{,}5.10^{-2}$M

II { Soluție de $SnCl_4$ $0{,}2.10^{-2}$M
   { Soluție de Astrazon rot 6B $0{,}2.10^{-2}$M

III { Soluție de $SnCl_4$ $0{,}1.10^{-2}$M
    { Soluție de Astrazon rot 6B $0{,}1.10^{-2}$M

Folosind metoda variațiilor continue s-a ajuns la concluzia că raportul de combinare Sn: Astrazon rot 6B este 1: 1 (figura 5).

Determinarea constantei de instabilitate

Constanta de instabilitate s-a calculat făcînd media a trei determinări ce s-a obținut cu trei serii de soluții neizomolare. Aplicînd formula Job s-a găsit că constanta de instabilitate este $K = 2{,}8.10^{-3}$

Interferențe

S-a studiat influența unui număr de ioni asupra extracției complexului format în soluție clorhidrică de Sn(IV) cu Astrazon rot 6B. Dintre aceștia enumerăm: In^{+3}, Sb^{+5}, Zn^{+2}, Ga^{+3}, Fe^{+3}, Tl^{+3}, Cd^{+2}, Au^{+3} NO_3^-. Zincul și taliul (III), precum și anionul NO_3, nu interferă.

Staniul poate fi determinat în prezența indiului cînd raportul Sn: In este 1: 3. Fierul în concentrații de 2—3 ori mai mici decît staniul nu interferă, dar la concentrații mai mari produce interferențe puternice.

Sistemul Sn(IV)-Astrazon violet TBRL

În soluție puternic acidă $SnCl_4$ reacționează cu un alt colorant polimetinic-astrazon violet TBRL, formînd un precipitat albastru intens. La concentrații foarte mici de staniu nu se mai obține precipitatul dar se formează totuși un complex ușor extractibil în solvenți organici. Încercările făcute cu amestecul de benzen-metiletilcetonă (2: 1), au arătat că valorile absorbțiilor optice sînt mai mici decît atunci cînd se utilizează amestecul benzen-acetonă (2: 1). Cele mai bune valori ale absorbțiilor optice se obțin în cazul în care se folosește drept extractant numai benzenul.

În figura 7 este prezentată curba de absorbție a compusului de asociere ionică format de Sn(IV)-Astrazon violet TBRL în mediu de acid clorhidric și a soluției-martor la aceeași valoare de *p*H.

Spectrele au fost obținute prin măsurarea absorbției optice a unei soluții preparate prin utilizarea reactivilor următori:

— soluție de $SnCl_4$ 10^{-3}M în HCl 6N;
— soluție de HCl 6N;
— soluție de acid clorhidric concentrat 37%;
— soluție de Astrazon violet TBRL 0,36%;
— benzen pentru extracție.

Atît colorantul cît și complexul format prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 575$ nm.

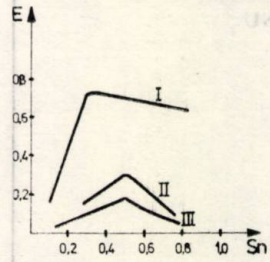


Fig. 6.

I — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $1{,}2.10^{-3}$ M — soluție colorant II $0{,}9.10^{-2}$ M; *II* — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $1{,}2.10^{-3}$ M — soluție colorant II $0{,}38.10^{-2}$ M; *III* — variația absorbției optice în sistemul: soluție $SnCl_4$ $1{,}2.10^{-3}$M — soluție colorant II $0{,}25.10^{-2}$ M.

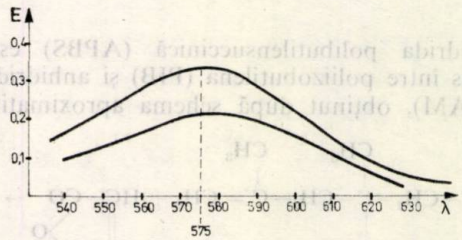


Fig. 7.

a — spectrul de absorbție al complexului format de Sn(IV) cu Astrazon violet TBRL; *b* — spectrul de absorbție al Astrazonului violet TBRL.

Concluzii

Sn(IV) formează complecși destul de stabili cu cei trei coloranți. Datorită prezenței în colorantul (II) a radicalului $—C_2H_5$, are loc o deplasare a maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mari. Rezultate bune se obțin în soluții ce corespund unei aciditați între 2—4 N. Metoda este simplă, rapidă și sensibilă.

Bibliografie

1. Nazarenko, V. A., Vinarova, L. I., Lebedeva, N. Y. Zh. Anal. Khim. 30, 1975, p. 3.
2. Uzhgorod, Gos. Univ. Zavod. Lab. 41, 1975, p. 653.
3. Popa, Gr., Nuțescu, R. Rev. Chim. **28**, 8, 1977, p. 795.
4. Petrea, D., Pătroescu, C. Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 468.

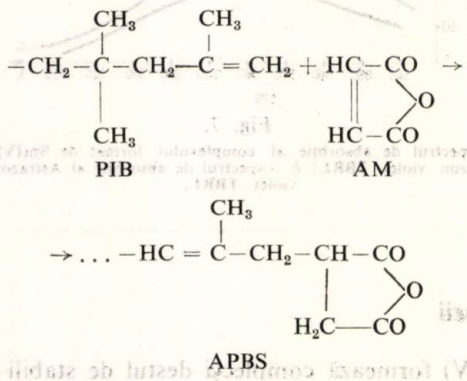
IOANA ILEANA PANOVICI
CORNELIU MANOLIU
CANDIN LITEANU

Dozarea anhidridei maleice în anhidrida polibutilensuccinică prin spectrometrie în IR

D.C.543.422.4: 547.462.3-312

The authors determine the maleic anhydride (AM) in the polybutylensuccinic anhydride (APBS) be using the 698 cm^{-1} absorption band. The detection limit shows the value $\bar{c}_d = 0.013\%$ and the determination limit is $c_D = 0.026$ % The recordings have been made by means of a Zeiss UR-10 spectrophotometer with recorder.

Anhidrida polibutilensuccinică (APBS) este un condens între poliizobutilenă (PIB) şi anhidrida maleică (AM), obţinut după schema aproximativă:



APBS

Este evident că pe lîngă APBS ca produs principal, în amestecul final mai există şi AM nereacţionată. Dozarea acestei AM reprezintă subiectul lucrării.

Datele de literatură [1,2] indică benzi de absorbţie caracteristice atît pentru AM (1770 şi 1835 cm^{-1}) cît şi pentru APBS (1793 şi 1866 cm^{-1}), datorate vibraţiilor cuplate ale celor două grupe C=O. Banda cu frecvenţa mai înaltă se atribuie vibraţiei simetrice şi cea cu frecvenţa mai joasă, vibraţiei asimetrice.

Este clar însă că aceste benzi de absorbţie nu pot fi folosite pentru scopul propus, din cauza gradului de suprapunere foarte mare.

Dacă se studiază însă spectrele de absorbţie în IR ale AM (fig. 1), APBS (fig. 2) şi APBS cu AM (fig. 3), se observă că la frecvenţa de 698 cm^{-1} există o bandă de absorbţie caracteristică AM, datorată vibraţiei de deformaţie în afara planului a legăturilor =CH— [1].

Pe baza acestor observaţii, banda de absorbţie 698 cm^{-1} a fost aleasă ca bandă analitică pentru acest studiu.

Folosind această bandă analitică, s-a calculat funcţia de calibrare şi banda de dispersie ataşată ei, delimitată de două arce de hiperbolă [3].

Pentru o caracterizare completă a dozării AM în APBS este necesar să se estimeze limita de detecţie şi limita de determinare a acestui compus.

Limita de detecţie este definită cu ajutorul modelului statistic în două trepte (fig. 4) şi reprezintă acea valoare a concentraţiei $\bar{c}_d$, căreia îi corespunde în raport cu nivelul de detecţie y_k, adică admiţînd o anumită valoare a probabilităţii de detecţie falsă P_{10} şi o valoare a probabilităţii de detecţie corectă P_{11}, un semnal analitic $\bar{y}_d$ [4—6].

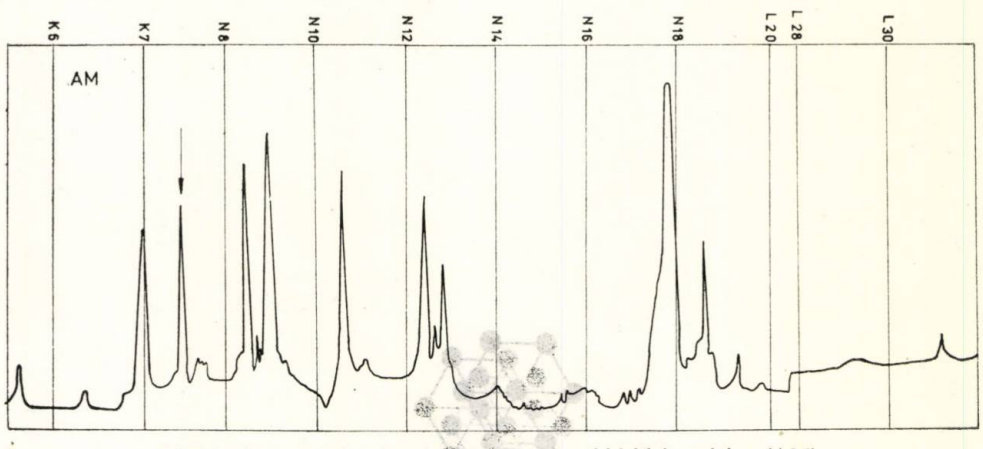


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în IR al anhidridei maleice (AM).

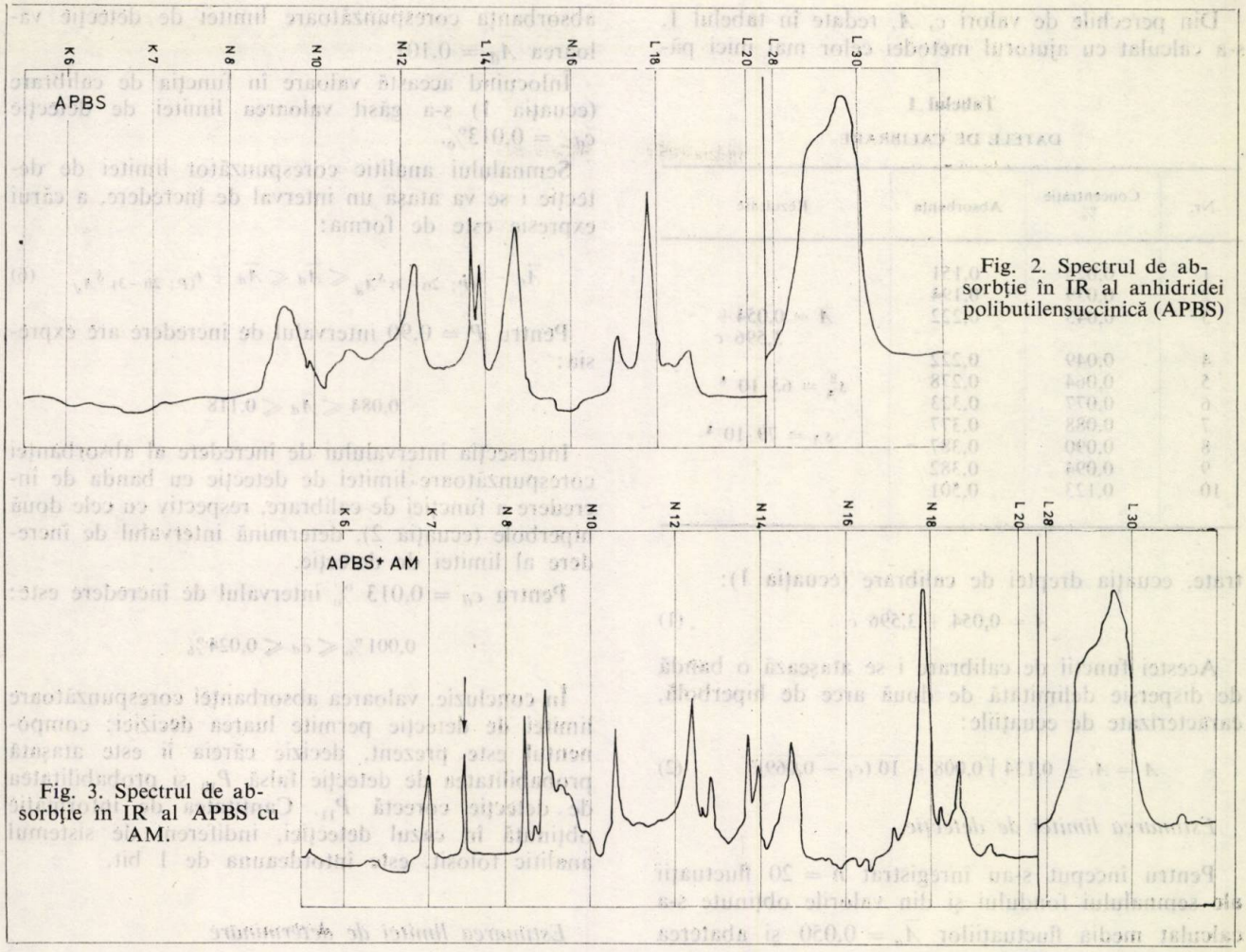


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR al anhidridei polibutilensuccinică (APBS)

Fig. 3. Spectrul de absorbție în IR al APBS cu AM.

Limita de determinare este acea valoare a concentrației $\bar{c}_D$ pentru care, admițînd o anumită valoare a probabilității de determinare falsă P_{10} față de semnalul de detecție $\bar{y}_d$, semnalului analitic corespunzător limitei de determinare $\bar{y}_D$, îi corespunde o probabilitate de determinare corectă P_{11}. În consecință, limita de determinare așa cum se arată în figura 5 este definită cu ajutorul modelului statistic în patru trepte.

Una dintre premisele care stau la baza teoriei statistice a detectării semnalelor este aceea că dispersia semnalului analitic σ_y^2 se modifică puțin în domeniul concentrațiilor mici [7]. Valabilitatea aproximației $\sigma_{y_0} \simeq \sigma_{y_d} \simeq \sigma_{y_D}$, respectiv a valorilor estimate $s_{y_0} \simeq s_{y_d} \simeq s_{y_D}$ a fost verificată pentru spectrometria în IR [8] cu ajutorul criteriului F.

Partea experimentală

Aparatura: Spectrofotometru de absorbție UR — 10, C. Zeiss, cu dublu fascicul, cu înregistrator. Cuve fixe cu grosimea de strat $d = 0{,}0424$ cm și ferestre de clorură de sodiu.

Condiții de înregistrare: Frecvența fixă 698 cm^{-1}, prisma KBr, fanta 4, amplificare 6,2, sensibilitate înregistrator 2, compensare cuvă cu tetraclorură de carbon.

Trasarea curbei de calibrare

S-au preparat gravimetric 10 etaloane de AM și APBS în CCl_4, cu o concentrație de AM cuprinsă între 0,02 și 0,125%. Etaloanele au fost omogenizate la cald, pe baie de apă în 10 ore. După omogenizare, s-au înregistrat etaloanele în condițiile de lucru anterior prezentate și s-au citit absorbanțele corespunzătoare.

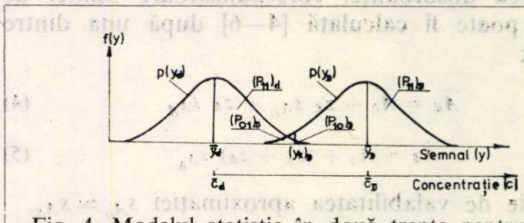


Fig. 4. Modelul statistic în două trepte pentru definirea limitei de detecție [4—6].

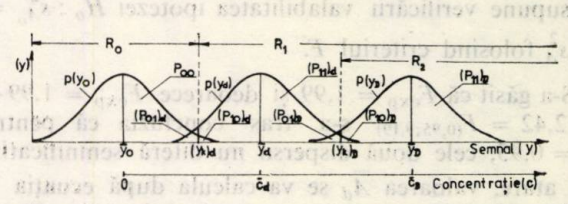


Fig. 5. Modelul statistic în patru trepte pentru definirea limitei de determinare.

Din perechile de valori c, A, redate în tabelul 1, s-a calculat cu ajutorul metodei celor mai mici pă-

Tabelul 1

DATELE DE CALIBRARE

Nr.	Concentraţie %	Absorbanţa	Rezultate
1	0,025	0,151	
2	0,039	0,194	
3	0,045	0,222	$A = 0{,}054 + 3{,}596\ c$
4	0,049	0,222	
5	0,064	0,278	$s_A^2 = 63 \cdot 10^{-6}$
6	0,077	0,323	
7	0,088	0,377	$s_A = 79 \cdot 10^{-4}$
8	0,090	0,387	
9	0,094	0,382	
10	0,123	0,501	

trate, ecuaţia dreptei de calibrare (ecuaţia 1):

$$A = 0{,}054 + 3{,}596\ c \qquad (1)$$

Acestei funcţii de calibrare i se ataşează o bandă de dispersie delimitată de două arce de hiperbolă, caracterizate de ecuaţiile:

$$A = A_i \pm 0{,}134 \sqrt{0{,}008 + 10\,(c_i - 0{,}069)^2} \qquad (2)$$

Estimarea limitei de detecţie

Pentru început s-au înregistrat $n = 20$ fluctuaţii ale semnalului fondului şi din valorile obţinute s-a calculat media fluctuaţiilor $\bar{A}_o = 0{,}050$ şi abaterea standard $s_{A_o} = 0{,}0056$.

S-a calculat apoi abaterea standard s_A a valorilor A_i în jurul dreptei de calibrare (ecuaţia 1), cu ajutorul expresiei:

$$s_A = \sqrt{\frac{\Sigma(A_{\text{exp}} - A_{\text{calc}})^2}{n-2}} \qquad (3)$$

şi s-a găsit că $s_A = 0{,}0079$.

Valoarea absorbanţei corespunzătoare limitei de detecţie poate fi calculată [4—6] după una dintre ecuaţiile:

$$\bar{A}_d = \bar{A}_o + z_k\ s_{A_o} + z_d\ s_{A_d} \qquad (4)$$

$$\bar{A}_d = \bar{A}_o + (z_k + z_d)\ s_{A_0} \qquad (5)$$

în funcţie de valabilitatea aproximaţiei $s_{A_o} \simeq s_{A_d}$.

Pentru a stabili după care ecuaţie se va calcula $\bar{A}_d$, se supune verificării valabilitatea ipotezei $H_o : s_{A_o}^2 = s_A^2$ folosind criteriul F.

S-a găsit că $F_{\text{exp}} = 1{,}99$ şi deoarece $F_{\text{exp}} = 1{,}99 < 2{,}42 = F_{(0{,}95;9,19)}$ s-a tras concluzia că pentru $P = 0{,}95$, cele două dispersii nu diferă semnificativ. Ca atare, valoarea $\bar{A}_d$ se va calcula după ecuaţia 5.

Admiţînd o probabilitate de detecţie falsă $P_{10} = 0{,}001$ deci $z_k = 3{,}1$ şi o probabilitate de detecţie corectă $P_{11} = 0{,}998$ deci $z_d = 2{,}9$, s-a găsit pentru absorbanţa corespunzătoare limitei de detecţie valoarea $\bar{A}_d = 0{,}101$.

Înlocuind această valoare în funcţia de calibrare (ecuaţia 1) s-a găsit valoarea limitei de detecţie $\bar{c}_d = 0{,}013\%$.

Semnalului analitic corespunzător limitei de detecţie i se va ataşa un interval de încredere, a cărui expresie este de forma:

$$\bar{A}_d - t_{(P;\ 2n-3)}\, s_{\bar{A}_d} \leqslant \bar{A}_d \leqslant \bar{A}_d + t_{(P;\ 2n-3)}\, s_{\bar{A}_d} \qquad (6)$$

Pentru $P = 0{,}90$ intervalul de încredere are expresia:

$$0{,}084 \leqslant \bar{A}_d \leqslant 0{,}118$$

Intersecţia intervalului de încredere al absorbanţei corespunzătoare limitei de detecţie cu banda de încredere a funcţiei de calibrare, respectiv cu cele două hiperbole (ecuaţia 2), determină intervalul de încredere al limitei de detecţie.

Pentru $\bar{c}_d = 0{,}013\ \%$ intervalul de încredere este:

$$0{,}001\% \leqslant \bar{c}_d \leqslant 0{,}024\%$$

În concluzie, valoarea absorbanţei corespunzătoare limitei de detecţie permite luarea deciziei: componentul este prezent, decizie căreia îi este ataşată probabilitatea de detecţie falsă P_{10} şi probabilitatea de detecţie corectă P_{11}. Cantitatea de informaţie obţinută în cazul detecţiei, indiferent de sistemul analitic folosit, este întotdeauna de 1 bit.

Estimarea limitei de determinare

Limita de determinare corespunde unei concentraţii care dacă ar fi evaluată pe cale experimentală, ar corespunde în mod necesar unei cantităţi de informaţie $I_D > 1$ bit şi din acest motiv estimarea acestei mărimi trebuie efectuată în raport cu fluctuaţiile semnalului analitic corespunzător limitei de detecţie, mărime aleatoare.

Ca urmare, semnalul analitic corespunzător limitei de determinare poate fi estimat prin următoarea ecuaţie:

$$\bar{A}_D = \bar{A}_d + [(z_k)_D + z_D]\, s_{A_D} \qquad (7)$$

Pentru o probabilitate de estimare falsă $(P_{10})_D = 0{,}001$ deci $(z_k)_D = 3{,}1$ şi o probabilitate de estimare corectă $(P_{11})_D = 0{,}998$ deci $z_D = 2{,}9$, s-a obţinut valoarea $\bar{A}_D = 0{,}148$. Din funcţia de calibrare (ecuaţia 1) se găseşte limita de determinare $\bar{c}_D = 0{,}026\%$.

Intervalul de încredere al absorbanţei corespunzătoare limitei de determinare, pentru $P = 0{,}90$ şi $2n-3 = 17$ grade de libertate, deci $t = 1{,}74$, este de forma:

$$0{,}131 \leqslant \bar{A}_D \leqslant 0{,}165$$

Prin înlocuirea celor două valori extreme ale lui $\bar{A}_D$ în ecuaţia 2 se obţine pentru limita de determinare, intervalul de încredere de forma:

$$0{,}016\% \leqslant \bar{c}_D \leqslant 0{,}036\%$$

Rezultate și discuții

Pentru a verifica metoda elaborată, s-au preparat gravimetric mai multe amestecuri sintetice din AM și APBS. Amestecurile au fost analizate și s-a observat că eroarea relativă nu depășește $\pm 2\%$ în întreg domeniu de concentrații investigat.

S-a verificat de asemenea gradul de influență a APBS în banda analitică aleasă, la 698 cm^{-1}, adică s-au preparat gravimetric amestecuri de AM și CCl_4 și s-au analizat. Rezultatele obținute au arătat că eroarea relativă nu depășește nici în acest caz $\pm 2\%$, deci s-a tras concluzia că APBS nu absoarbe în banda de absorbție analitică aleasă.

Concluzii

Studiul efectuat asupra posibilităților de dozare a AM în APBS a permis elaborarea unei metode de analiză rapidă și destul de puțin laborioasă.

Pentru o caracterizare completă a dozării AM în APBS, s-a calculat limita de detecție $\bar{c}_d = 0{,}013\%$ și apoi limita de determinare $\bar{c}_D = 0{,}026\%$.

Analiza amestecurilor sintetice de AM și APBS prin metoda elaborată a dus la concluzia că eroarea relativă nu depășește $\pm 2\%$.

Analiza unor amestecuri simple, AM și CCl_4, a dus la concluzia că APBS nu absoarbe în banda de absorbție analitică.

Metoda elaborată are o mare și imediată aplicabilitate, deoarece asigură controlul riguros al calității produsului final APBS.

Bibliografie

1. Avram, M. și Mateescu, Gh. D., Spectroscopia în infraroșu, aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966, p. 246, 492
2. Bellamy, L. J., The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Ed. J. Wiley, New York, 1958, p. 127.
3. Acton, F. S., Analysis of Straight-Line Data, N. Y., Ed. J. Wiley, New York, 1959, p. 34.
4. Liteanu, C. și Rîcă, I., Mikrochim. Acta, Wien, 1973, p. 745.
5. Liteanu, C. și Rîcă, I., Mikrochim. Acta, Wien, 1975, p. 311.
6. Liteanu, C. și Rîcă, I., Pure Appl. Chem., **44**, 1975, p. 535.
7. Schwarz-Bergkampf, E., Z. Analyt. Chem., **221**, 1966, p. 143.
8. Panovici, I. I., Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, 1977.

* * *

recenzie

* * * Encyclopedia of PVC. Vol. 1. **Enciclopedia policlorurii de vinil.** Vol. 1. Editor Leonard T. Nass. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1976, 600 pag.

Deși în ultimele trei decenii, importanța PVC a crescut foarte mult, producția acesteia ocupînd primul loc în Europa și al doilea loc, după poliolefine, în S.U.A., s-au scris puține monografii despre acest compus macromolecular, în comparație cu monografiile consacrate polietilenei sau polistirenului.

„Enciclopedia policlorurii de vinil" a apărut ca o completare a acestei lacune și cuprinde aspecte de sinteză și proprietăți, urmînd ca volumele 2 și 3, în curs de apariție, să fie dedicate rolului adaosurilor de prelucrare (cu excepția stabilizatorilor și a plastifianților tratați pe larg în vol. 1), reologiei policlorurii de vinil, în stare topită și tehnologiilor propriu-zise de prelucrare, ca extruderea, injecția, calandrarea, spreading-ul, testarea produselor din PVC rigid, considerații ecologice legate de acest polimer.

Volumul de față formează obiectul acestei recenzii și conține 11 capitole intitulate după cum urmează:

1. Un istoric al industriei de PVC.
2. Fabricarea monomerului.
3. Fabricarea policlorurii de vinil.
4. Fabricarea copolimerilor clorurii de vinil.
5. Caracterizarea PVC și a copolimerilor.
6. PVC modificat pe cale chimică.
7. Elucidarea structurii.
8. Teoria degradării și mecanismele stabilizării.
9. Acțiunea și caracteristicile stabilizatorilor.
10. Teoria dizolvării și plastifierii.
11. Plastifianții.

Capitolul referitor la sinteza monomerului prezintă schematic principalele tehnologii folosite în industrie, ca: hidroclorurarea acetilenei, clorurarea etilenei, oxiclorurarea etilenei, piroliza 1,2-dicloretanului, și se încheie cu un studiu critic asupra acestora și date privind depozitarea și manipularea clorurii de vinil.

Aproape jumătate din capitolul al 3-lea tratează aspecte generale ale polimerizării monomerilor vinilici și ale cineticii polimerizării prin radicali liberi (inițiere, creștere, transfer de lanț, întrerupere, ecuațiile vitezei globale, lanțul cinetic, ramificarea); în continuare sînt redate procedeele industriale de polimerizare a clorurii de vinil și cîteva considerații inginerești legate de acestea, ca: transferul de căldură, agitarea, uscarea, mărunțirea și sitarea etc.

În mod asemănător în capitolul al 4-lea, după ce se tratează problema copolimerizării (aspecte cinetice, rapoarte de reactivitate, compoziția copolimerului), se insistă asupra copolimerilor clorurii de vinil cu acetatul de vinil, esterii acrilici, acrilonitrilul, clorura de viniliden, esterii acizilor dicarboxilici nesaturați, olefinele, eterii vinilici, ca și asupra caracterizării copolimerilor clorurii de vinil.

Modificările PVC realizabile pe cale chimică, ca, clorurarea, reacții Friedel-Crafts pe PVC, reacții ce permit sinteza unor schimbători de ioni, reticulările ca și proprietățile fizice ale policlorurii de vinil supraclorurate sînt pe larg discutate în capitolul al 6-lea.

Cea de-a doua jumătate a volumului (capitolele 8—11) este destinată stabilizării și plastifierii PVC.

La redactarea diferitelor capitole, în afara editorului, au colaborat 11 specialiști proveniți de la diferite mari concerne producătoare de policlorură de vinil.

Pentru a ușura urmărirea diferitelor probleme referitoare la policlorura de vinil, monomer și copolimeri, autorii prezintă numeroase tabele, grafice, fotografii. Volumul cuprinde 1268 surse bibliografice, în afara bibliografiei adiționale menționată la unele capitole.

Enciclopedia PVC se adresează unui cerc larg de specialiști din domeniul sintezei și prelucrării acestui important compus macromolecular.

D. FELDMAN

TITUS CONSTANTINESCU
ȘTEFANIA ENACHE
ROSTISLAV VASILIEV

Identificarea prin cromatografie pe strat subțire a unor medicamente 1,4-benzodiazepinice

D.C. 543.544:615.7

The working parameters have been determined that allow for the identification of traces (~ 1 μg) in six 1,4-benzodiazepinic drugs currently employed in therapy. The interferences with other classes of drugs (phenothiazines, alkaloids, dibenzazepines) are very small when the latter parameters are used.

Medicamentele 1,4-benzodiazepinice ocupă un loc important în terapeutica modernă. Ca urmare, identic altor clase de produși farmaceutici, se cunoaște astăzi un număr relativ mare din astfel de derivați recomandați în tratamentul diferitelor afecțiuni.

Dintre metodele ce pot fi indicate pentru identificarea acestor produși desigur, cele cromatografice sînt printre cele mai eficace, după cum se remarcă și într-o lucrare de ansamblu dedicată aplicațiilor metodelor cromatografice pentru această clasă de compuși [1]. În acest sens cromatografia pe strat subțire (CSS) reprezintă o modalitate comodă în vederea deosebirii produșilor între ei [1—3] sau, de alte medicamente [1,3].

Această lucrare abordează problema posibilității identificării prin CSS a șase medicamente 1,4-benzodiazepinice folosite curent în terapeutică. Cercetările întreprinse în acest scop au permis elaborarea unor condiții simple de lucru (silicagel, developant neutru polar, detectare prin pulverizare sau în lumină UV), care oferă atît rezoluții bune la separare, cît și sensibilități satisfăcătoare la detecție ($\sim 1 \times 10^{-6}$ g/compus). În condițiile de lucru experimentate interferențele cu alte medicamente (alcaloizi, fenotiazine, dibenzoazepine) sînt mici, ceea ce facilitează identificările în cazul probelor necunoscute sau al analizelor toxicologice.

Partea experimentală

Derivații 1,4-benzodiazepinici care au fost folosiți în experimentări sînt compușii I—IV prezentați în tabelul 1. Ei au provenit de la diferite firme producătoare sub formă de substanțe ca atare (compușii II—IV) sau, în diferite forme farmaceutice (tablete, capsule, compușii I—VI), din care, au fost în prealabil extrași. Puritatea lor s-a verificat prin metodele curente aplicate în analiza medicamentelor (inclusiv prin CSS).

Condițiile CSS de lucru au fost următoarele: — *fază staționară,* silicagel G (Merck), grosime strat 250 μ, activat 1 oră la 110°C;

— *fază mobilă,* benzen-eter etilic — cloroform — metanol (2:4:3,5:0,5 v/v); developarea s-a făcut ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată pe o distanță de 12—15 cm;

— *detectare,* D_1 — localizare după fluorescența în lumină UV (360 nm) înainte și după pulverizare cu o soluție de H_2SO_4 (10 ml H_2SO_4 conc. + 10 ml H_2O + + 20 ml etanol); D_2 — pulverizare cu R. Dragendorff [4,5].

Compușii II—IV au fost aplicați pe linia de start din soluții metanolice. Extracțiile din diferite forme farmaceutice s-au făcut tot cu metanol, din care, s-au aplicat probe înainte de filtrare și după filtrare (rezultatele pe cromatoplacă au fost identice).

Rezultate și discuții

Comportarea la CSS și la detecție

Identic multor procese ce stau la baza separărilor cromatografice și în cazul separărilor prin CSS care au la bază fenomenele de adsorbție, valorile Rf vor fi condiționate de natura și tăria interacțiunilor ce se pot realiza între compuși și cele două faze: staționară (*S*) și mobilă (*M*) [6].

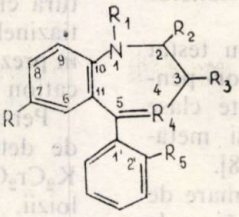
Pe de altă parte, aceste interacțiuni vor fi condiționate la rîndul lor de structura chimică a compușilor de natura lui *S* și de cea a lui *M* ([6].

În situația compușilor I—VI, din corelarea valorilor Rf cu structura lor chimică (tabelul 1) și condițiile de separare (*S* și *M*), se remarcă influența pe care au avut-o acești factori în ceea ce privește dispunerea pe cromatoplacă.

A reieșit astfel, că în situația de față *S* (silicagelul) prin prezența grupărilor superficiale —OH (ce conferă suprafeței o aciditate Brönsted cît și datorită posibilităților sporite de legare prin punți de hidrogen) [6] a interacționat mult mai puternic cu compușii comparativ cu *M* a cărei compoziție nu a favorizat acest lucru în egală măsură. În acest sens, corelînd valorile Rf cu structura compușilor și natura lui *S*, dacă se ia ca referință compusul I cel mai puțin substituit, se remarcă o scădere a valorilor Rf în ordinea I→VI,

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND VALORILE Rf ŞI DETECTAREA UNOR DERIVAŢI BENZODIAZEPINICI SEPARAŢI PRIN CSS



Nr. compus	Compusul						Denumirea farmaceutică	Rf. 100	Detectare		
									D_1		D_2
	R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5			direct	H_2SO_4	
I	Cl	CH_3	H_2	H_2	N	H	Medazepam (Nobrium)	82	*g-ve*	*g-al*	*r*
II	Cl	CH_3	O	H_2	N	H	Diazepam (Valium)	73	*g-ve*	*g-al*	*r*
III	NO_2	CH_3	O	H_2	N	H	Nitrazepam	56	*g-ve*	*g-al*	*r*
IV	Cl	CH_3	$NHCH_3$	H_2	N→O	H	Clordiazepoxid (Napoton)	47	*g-ve*	*g-al*	*r*
V	Cl	$(CH)_2$ | $N(C_2H_5)_2$	O	H_2	N	F	Flurazepam (Dalmadorm)	42	*g-ve*	*g-al*	*r*
VI	Cl	H	OH şi OK	COOK	N	H	Dicaliumclor-azepat	0	*g-ve*	*g-al*	*r*

al — albastru; *g* — galben; *r* — roşu; *ve* — verde.

condiţionată de: prezenţa unui număr sporit de heteroatomi cu electroni neparticipanţi capabili de a se lega prin punţi de hidrogen de *S;* prezenţa unor grupări ce conţin hidrogen activ, capabile de a stabili legături puternice cu *S;* prezenţa unui număr sporit de grupări aminobazice ce pot fi protonate de aciditatea suprafeţei *S;* prezenţa grupărilor polare ce conferă un caracter polar moleculei etc.

Se ştie că moleculele plane se adsorb mai puternic decît cele neplane şi că, anumite conformaţii pot mări sau micşora valorile Rf favorizînd repartiţii diferite şi/sau grade diferite de interacţii cu *S* şi *M* [6]. În cazul moleculelor 1,4-benzodiazepinelor studiate micile deosebiri de conformaţie ce pot apare de la un compus la altul se pot întrevedea ca urmare a substituienţilor din poziţiile 2 şi 3. Acestea, sînt singurele poziţii din moleculă ce pot avea o „mobilitate" mai mare sau mai mică în funcţie şi de natura substituenţilor. Ca urmare, pot exista conformaţii baie ⇌ scaun, condiţionate în special de această parte a moleculei. În cazul de faţă, influenţele posibilelor conformaţii asupra valorilor Rf pot fi considerate mici comparativ cu efectul ca atare al substituenţilor R_2, R_3, a căror natură favorizează interacţii puternice cu *S* [6], după cum s-a arătat.

În ceea ce priveşte detectarea compuşilor I—VI prin procedeele D_1, D_2 aplicate, aceasta nu a oferit diferenţieri care să favorizeze o identificare şi pe această cale. Comportarea menţionată se poate explica prin deosebirile mici de structură chimică în cazul compuşilor studiaţi. Sensibilităţile la detecţie au fost condiţionate de procedeele aplicate: 1×10^{-6} g/compus pentru D_1 şi 1×10^{-5} g/compus pentru D_2. Datorită acestor limite, se recomandă procedeul CSS în scopul analizelor de urme.

În general, pentru rezultatele discutate anterior se recomandă condiţiile CSS experimentate în vederea identificării şi a altor derivaţi 1,4-benzodiazepinici. Această afirmaţie se bazează pe următoarele considerente: în experimentul de faţă autorii au ales compuşi, care să conţină majoritatea substituenţilor întîlniţi în cazul acestor produşi farmaceutici [1]; compuşii I—VI au fost departajaţi satisfăcător ca valori Rf (tabelul 1), pe întreg domeniul de la 0 la 1 ceea ce facilitează intercalarea şi a altor derivaţi 1,4-benzodiazepinici.

Interferențele cu alte medicamente

Pentru analizele de probe necunoscute, de mare importanță este cunoașterea în prealabil a posibilelor interferențe în anumite condiții CSS.

În acest sens, în cazul de față, autorii au testat condițiile CSS aplicate 1,4-benzodiazepinelor pentru a constata interferențele posibile cu alte clase de compuși studiați anterior (fenotiazine și metaboliții lor, alcaloizi și dibenzoazepine) [4,7,8].

Experimentările efectuate cu un număr mare de compuși (peste cincizeci) au condus la următoarele concluzii:

— în condițiile de lucru (*S* și *M*) menționate în prezenta lucrare, cu excepția compusului VI toți ceilalți derivați 1,4-benzodiazepinici studiați (I—V) nu interferă ca valori Rf cu fenotiazinele, alcaloizii și dibenzoazepinele; aceasta deoarece, cei cinci produși (I—V) au valorile Rf cuprinse între 0,5—1 (tabelul 1) pe cînd, celelalte grupe de compuși, se situează în limitele de valori Rf cuprinse între 0—0,5;

—procedeele de detecție D_1, D_2 permit în general diferențierea 1,4-benzodiazepinelor de fenotiazine, alcaloizi și dibenzoazepine; astfel, la pulverizarea cu o soluție acidă (D_1) compușii I—VI nu se colorează spre deosebire de fenotiazine; la detecție cu D_2 compușii I—VI se colorează în roșu ca și alcaloizii, culoarea nefiind însă stabilă în timp.

Constatările menționate în ceea ce privește valorile Rf se pot explica ca fiind urmarea unor interacțiuni mult mai puternice cu *S* în cazul fenotiazinelor, alcaloizilor și dibenzoazepinelor [4, 7, 8]. Comportarea diferită la detectare este cauzată tot de structura chimică diferențiată a compușilor. Astfel, fenotiazinele se colorează intens în mediul acid sau, în prezența unor agenți oxidanți ca rezultat al formării cation radicalilor [8].

Pentru dibenzoazepine, este indicat drept procedeu de detectare, pulverizarea cu o soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ [3] situație în care, compușii I—VI și alcaloizii, nu se colorează iar fenotiazinele, prezintă altă colorație [3].

Din cele menționate rezultă că din corelarea comportării CSS (valorile Rf) cu cea la detecție, se pot distinge cele patru clase de produși farmaceutici (1,4-benzodiazepinele, fenotiazinele, alcaloizii, dibenzoazepinele), urmînd ca apoi, fiecare dintre acestea, să fie analizate în condiții specifice, de la caz la caz.

Bibliografie

1. Hailey, D. M., J. Chromatog., **98**, 1974, p. 527.
2. Stahl, E., Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967, p. 483.
3. De Leenheer, A., J. Chromatog., **75**, 1973, p. 80.
4. Enache, S., Constantinescu, T., Ignat, V., Farmacia, **15**, 1967, p. 723.
5. Baiulescu, G., Constantinescu, T., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 151.
6. Snyder, L. R., Principles of adsorption chromatography, Marcel Dekker Inc., New York, 1968.
7. Vasiliev, R., Enache, S., Constantinescu, T., Farmacia, **25**, 1977, p. 95.
8. Baiulescu, G., Constantinescu, T., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 2156.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIZILOR DIALCHILMALONICI

BREVET R.S.R. Nr. 62971

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acizilor dialchilmalonici cu formula generală:

$$HOOC—CH_2R' \; C—COOH—CH_2R''$$

în care R' și R'' pot fi H, Cl, Br sau o grupă alchilică cu 1—4 atomi de carbon. Conform procedeului, se oxidează 2,2-dialchil- 1,3-propandiolil cu acid azotic, în proporție molară 3,5—4,8 : 1, preferabil 4,5 : 1 sau cu aer, la temperaturi de 30—60°C, preferabil 35—45°C, cu sau fără catalizatori, făcîndu-se în prima fază adăugarea treptată a dialchilpropandiolului la acid azotic, apoi desăvîrșirea oxidării sub agitare, urmată de cristalizare, filtrare, prelucrarea apelor de reacție și de spălare.

Acești acizi sînt folosiți la obținerea de esteri și poliesteri.

Invenția prezintă avantajul utilizării unor materii prime accesibile și folosirii unei variante de oxidare care se poate realiza și stăpîni relativ ușor, obținînd randamente bune și puritatea ridicată.

Dosar nr. 80301 Int. Cl.²: C 07 C 55/08
Data înregistrării: 24.10.1974 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 22.11.1977 chimică „Solventul"
Autori: Timișoara
Ing. Richard-Francisc Pape
Prof. univ. Ion Nanu

MIHAI RENERT
VIOREL POPESCU
ION POPESCU
ION OLTEANU

Studiu zonelor de concentrare a eforturilor unitare ale recipientelor sub presiune, folosind metoda tensometriei electrorezistive*

D.C. 621–153.8

The paper introduces a method of direct interpretation of the results achieved by measurements with strain gauges, and exemplifies its application to the investigation carried out on some raisers in the area of the connections fitted on thinwalled cylindrical bodies and dished heads.

În domeniul construcției de mașini dimensionarea corectă constituie premisa utilizării raționale a materialelor de construcție. În mod deosebit, construcția recipientelor sub presiune — utilaje tehnologice cu pondere mare în producția subramurii de specialitate —, mari consumatoare de materiale metalice, impune ca factor primordial, pentru asigurarea unei dimensionări economice, cunoașterea stării reale de eforturi unitare în toate elementele de construcție. În acest sens, o mare importanță are evaluarea nu numai a eforturilor unitare membrană, ci și a efectelor concentratorilor de eforturi unitare-constructivi, sau datorită unor imperfecțiuni de execuție [1], care pot apărea la orice construcție de acest fel. Dacă pentru calculul eforturilor unitare membrană, metodica recomandată de literatura de specialitate și de diverse norme și coduri de proiectare oferă posibilități adecvate de evaluare, problema aprecierii prin calcul a efectelor concentratorilor de eforturi unitare constituie încă un domeniu în care rezultatele cercetării teoretice necesită, în marea majoritate a cazurilor, confirmarea sau chiar corijarea prin experimentare. Între mijloacele de investigare a stării de eforturi unitare în zonele de concentrare, tensometria electrorezistivă (TER) oferă posibilități variate de cercetare și de verificare a construcțiilor analizate.

În scopul elucidării unora dintre efectele concentratorilor constructivi și de execuție (abateri de formă), în afara unor verificări curente prin TER a solicitărilor, care sînt necesare în cadrul ciclului proiectare-fabricație a utilajelor tehnologice pentru industria chimică, Centrul de cercetare și proiectare tehnologică pentru fabricație (CCPTF)-București a cercetat și cîteva aspecte în vederea stabilirii unor metodici de calcul pentru evaluarea concentrărilor de eforturi unitare.

În cele ce urmează, se prezintă în prealabil o metodică de prelucrare a datelor pe care le oferă TER — și anume lungirile relative ε_1 și ε_2 după direcțiile principale meridională (1) și circumferențială (2) — cuprinzînd și domeniul elastoplastic. Metodica include evaluarea coeficienților de concentrare. Ea se exemplifică pentru cîteva cazuri concrete, cu precizarea că este vorba despre recipiente sub presiune de tip industrial, așa cum rezultă din dimensiunile înscrise în tabelul 1.

Tabelul 1

Elementul de construcție	Nr. crt.	Diametrul interior, cm	Grosimea peretelui, cm	Diametrul exterior racord, cm	Grosimea peretelui racord, cm	Grosimea inel întărire, cm	Limita de curgere, daN/cm²
Cilindru	1	180	2,6	53,0	2,8	2,8	3410
	2	180	2,6	42,6	2,5	2,5	3410
	3	220	1,0	42,6	2,0	1,0	2710
Fund elipsoidal	4	180	2,5	42,6	2,5	2,5	3720
	5	240	3,3	44,2	3,3	3,3	3680
	6	300	2,0	61,5	2,0	0	4020

1. Prelucrarea datelor determinate prin TER

Măsurările prin TER caracterizează starea de eforturi unitare — practic plană în cadrul problemei ce se examinează în cadrul lucrării prin valorile ε_1 și ε_2. Este potrivit ca indicatorul „sintetic" al acestei stări de eforturi unitare, și anume efortul unitar echivalent, să fie stabilit pornind de la deformația echivalentă [2, 3].

1.1. *Domeniul liniar — elastic*

$$^{el}\varepsilon_{ech} = \frac{\sigma_{ech}}{E}, \text{ cu condiția } {}^{el}\varepsilon_{ech} \leqslant \varepsilon_c \qquad (1)$$

unde

$$^{el}\varepsilon_{ech} = \sqrt{^{el}N_I(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + {}^{el}N_{II} \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}. \qquad (2)$$

* Lucrare prezentată la Primul simpozion de tensometrie, Iași, 25–28 aprilie 1977.

Cu utilizarea teoriei energetice a ruperii:

$$^{el}N_I = \frac{1 - \mu_{el}\,(1 - \mu_{el})}{(1 - \mu^2_{el})^2}\ ;$$

$$^{el}N_{II} = \frac{-1 + \mu_{el}\,(1 - \mu_{el})}{(1 - \mu^2_{el})^2}\ . \qquad (3)$$

Pentru oţeluri, cu $\mu_{el} \approx 0{,}3$,

$$^{el}N_I = 0{,}954 \text{ şi } {}^{el}N_{II} = 0{,}133.$$

În literatură [4], se mai întîlnesc şi valorile:

$$^{el}N_I = 1 \text{ şi } {}^{el}N_{II} = \frac{1}{8} = 0{,}125$$

1.2. *Domeniul elastoplastic.* În general, în acest domeniu

$$\varepsilon_{ech} = {}^{el}\varepsilon_{ech} + {}^{pl}\varepsilon_{ech}. \qquad (4)$$

Pentru material cu ecruisare:

$$\varepsilon_{Rch} = \frac{\sigma_{ech}}{S}\ . \qquad (5)$$

Valoarea modulului secant S rezultă din diagrama σ—ε a materialului considerat. Spre deosebire de modulul de elasticitate, de valoare constantă, valoarea modulului secant variază cu deformaţia: $S = S\,(\varepsilon)$; $S \leqslant E$.

În domeniul elastoplastic, coeficientul contracţiei transversale ia valori care variază în limitele:

$$\mu_{el} \leqslant \mu(\varepsilon_{ech}) \leqslant \mu_{pl}, \text{ adică } 0{,}25 \leqslant \mu(\varepsilon_{ech}) \leqslant 0{,}5. \qquad (6$$

El poate fi exprimat cu relaţia:

$$\mu = \frac{1}{2}\left[1 - (1 - 2\,\mu_{el})\,\frac{S}{E}\right]. \qquad (7)$$

Analog relaţiei (2), pentru alungirea relativă echivalentă se scrie:

$$\varepsilon_{ech} = \sqrt{N_I\,(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + N_{II}\,\varepsilon_1 \times \varepsilon_2}\,, \qquad (8)$$

unde:

$$N_I = N_I(\varepsilon_{ech}) = \frac{1 - \mu(1 - \mu)}{(1 - \mu^2)^2}\ ;$$

$$N_{II} = N_{II}(\varepsilon_{ech}) = \frac{-1 + \mu(4 - \mu)}{(1 - \mu^2)^2}\ . \qquad (9)$$

În lipsa curbei σ — ε a materialului, valoarea coeficientului contracţiei transversale se determină [3], cu aproximaţie, din figura 1, şi anume cu utilizarea curbei înfăşurătoare 4. Valoarea fiind acum determinată, modulului secant poate fi calculat din relaţia (7).

Pentru a trece de la deformaţii la eforturi unitare, este necesară cunoaşterea ecuaţiei constitutive (de stare) a materialului. Pentru domeniul liniar-elastic este valabilă ecuaţia Hooke, iar pentru cel elastoplastic, deformaţiile rămînînd mici ($\varepsilon^2 \ll \varepsilon$), se utilizează relaţia [5]

$$\frac{\sigma_{ech}}{\sigma_c} = 1 + \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1+K}{2}} (\alpha_\varepsilon - 1)^{\frac{1+K}{2}} - (\alpha_\varepsilon - 1), \qquad (10)$$

unde:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{total}}{\varepsilon_c} = 1 + \frac{\varepsilon_{total} - \varepsilon_c}{\varepsilon_c}\,, \qquad (11)$$

pentru cazul stării spaţiale de eforturi unitare. Valorile „factorului de plasticitate" K rezultă din figura 2 [5].

Mărimea α_ε, definită de relaţia (11), are semnificaţia unui coeficient de concentrare (intensificare) a deformaţiilor după cum, în domeniul elastoplastic, valoarea raportului definit de relaţia (10):

$$\frac{\sigma_{ech}}{\sigma_c} = \frac{\sigma_c + \Delta\sigma}{\sigma_c} = \alpha_\sigma \qquad (12)$$

are semnificaţia coeficientului de concentrare a eforturilor unitare.

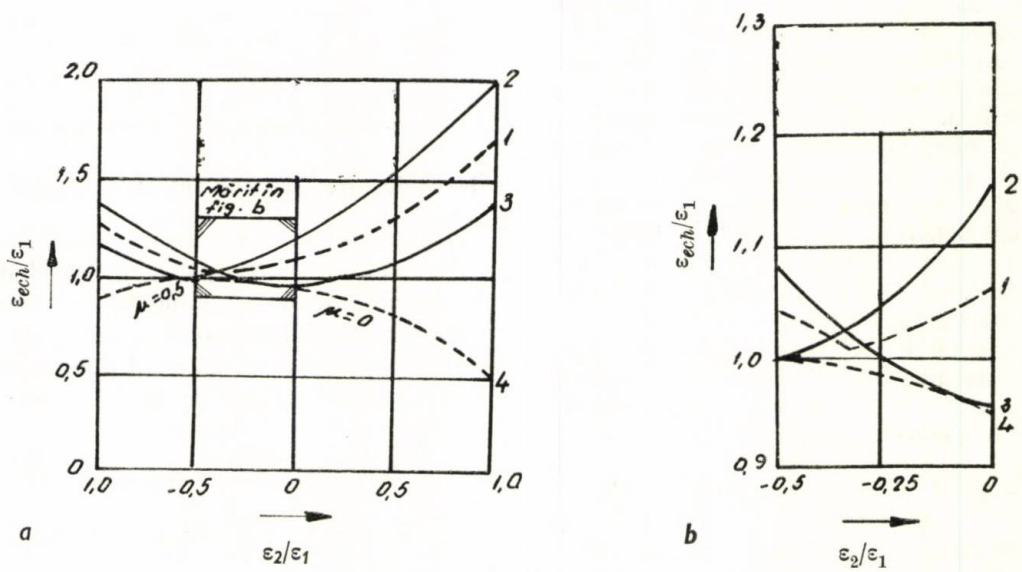


Fig. 1:
1 — valoarea medie; *2* — coeficient $\mu = 0{,}5$; *3* — coeficient $\mu = 0{,}25$; *4* — înfăşurătoare.

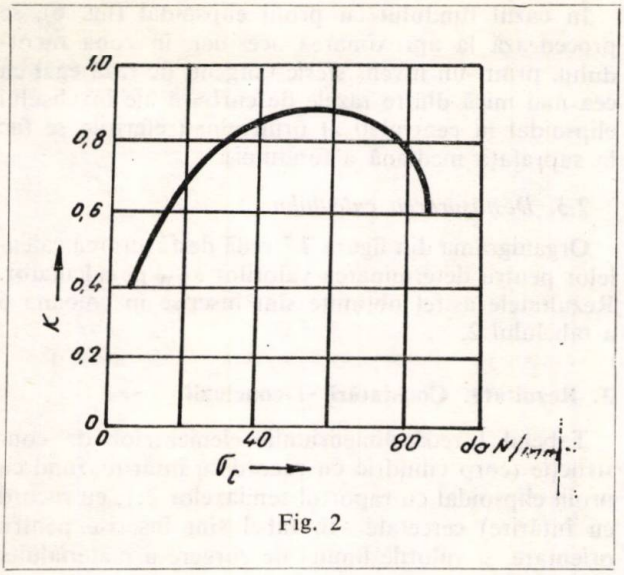


Fig. 2

Pentru cazul încovoierii, se obţine analog relaţiilor (10) şi (12), cu utilizarea relaţiei (11):

$$\alpha_\sigma = 1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{1 + (\alpha_\varepsilon - 1)^2}\right]. \qquad (13)$$

La valorile $\sigma_c \approx 30$—40 daN/mm² — caz frecvent întîlnit în construcţia recipientelor sub presiune din oţeluri cu grăunte fin — $K \approx 0{,}8$ (fig. 2), iar relaţiile (10) şi (13) dau practic aceleaşi valori pentru α_σ.

Recapitulînd şi precizînd cele arătate cu privire la efectele de concentrare a eforturilor unitare, se vor distinge:

$$a)\ \alpha_K = \frac{^{el}\varepsilon_{ech\ det.}}{^{el}\varepsilon_{ech\ m.}} \qquad (14)$$

pentru domeniul elastic, ca raport între valoarea deformaţiei echivalente calculate pe baza valorilor ε_1 şi ε_2 măsurate în acest domeniu şi valoarea deformaţiei echivalente corespunzînd stadiului de membrană;

b) $\alpha_\sigma = \alpha_\sigma(\alpha_\varepsilon)$ — calculat pentru domeniul elasto-plastic cu una dintre relaţiile (10) sau (13); în urma redistribuirii eforturilor unitare după intrarea în curgere:

$$\alpha_\sigma < \alpha_K; \qquad (15)$$

c) α_N — coeficientul de concentrare a eforturilor unitare calculat după N e u b e r [7] cu relaţia *:

$$\alpha_N = \sqrt{\alpha_\sigma\, \alpha_\varepsilon}\ ; \qquad (16)$$

d) α_{KW} — coeficientul de concentrare a eforturilor unitare în zona racordului, calculat după K e l l o g g-W i n n [6], aşa cum se arată mai departe.

Calculul valorilor μ, α_K, α_ε, α_σ şi α_N, pe baza relaţiilor prezentate, pe calculatorul electronic, se face potrivit organigramei din figura 3. Rezultatele înscrise în coloanele 3,4 şi 5 ale tabelului 2 au fost obţinute pe această bază.

* După Neuber, relaţia (16) — dedusă pentru forfecare biaxială — poate fi generalizată la orice stare de eforturi unitare bi- sau triaxială. Trebuie să fie $\alpha_N = \alpha_K$.

Tabelul 2

Elementul de construcţie	Nr. crt.	Raza sferei echivalente, cm	Treapta de presiune, daN/cm²	Coeficientul contracţiei transversale μ	α_K (14)	α_N (16)	α_{Kw} (17) (18)
Cilindru	1.1	—	30,7	0,3	2,005		
	1.2	—	40,0	0,3	1,885		
	1.3	—	54,4	0,305		2,0	1,72
	1.4	—	60,0	0,37		2,074	
	2.1	—	30,7	0,3	1,77		
	2.2	—	40,0	0,3	1,58		
	2.3	—	54,4	0,3	1,37		1,70
	2.4	—	60,0	0,3	1,422		
	3.1	—	4,0	0,3	2,059		
	3.2	—	6,0	0,3	2,39		
	3.3	—	8,0	0,3	2,57		1,97
	3.4	—	10,5	0,3	2,37		
Fund elipsoidal	4.1	172,043	30,7	0,3	1,698		
	4.2	172,043	40,0	0,3	1,521		
	4.3	172,043	54,4	0,3	1,647		1,41
	4.4	172,043	60,0	0,3	1,667		
	5.1	145,76	38,0	0,3	1,554		
	5.2	145,76	44,0	0,3	1,579		
	5.3	145,76	50,0	0,3	1,544		1,62
	5.4	145,76	57,0	0,3	1,555		
	6.1	144,892	7,0	0,3	2,77		
	6.2	144,892	13,0	0,3	3,21		
	6.3	144,892	16,0	0,3	3,007		3,34
	6.4	144,892	19,5	0,3	3,004		

2. Evaluarea efortului de concentrare la proiectare

Metoda menţionată, Kellogg-Winn, denumită şi „metoda ariilor", consideră drept criteriu al calculului de rezistenţă pentru racorduri sudate şi prevăzute cu inele de întărire, solicitarea medie, şi nu solicitarea de vîrf. Trebuie relevat faptul că racordul cu inel de întărire prezintă, de fapt, două zone de concentrare a eforturilor unitare, şi anume una la periferia racordului, iar cealaltă la periferia inelului de întărire [4].

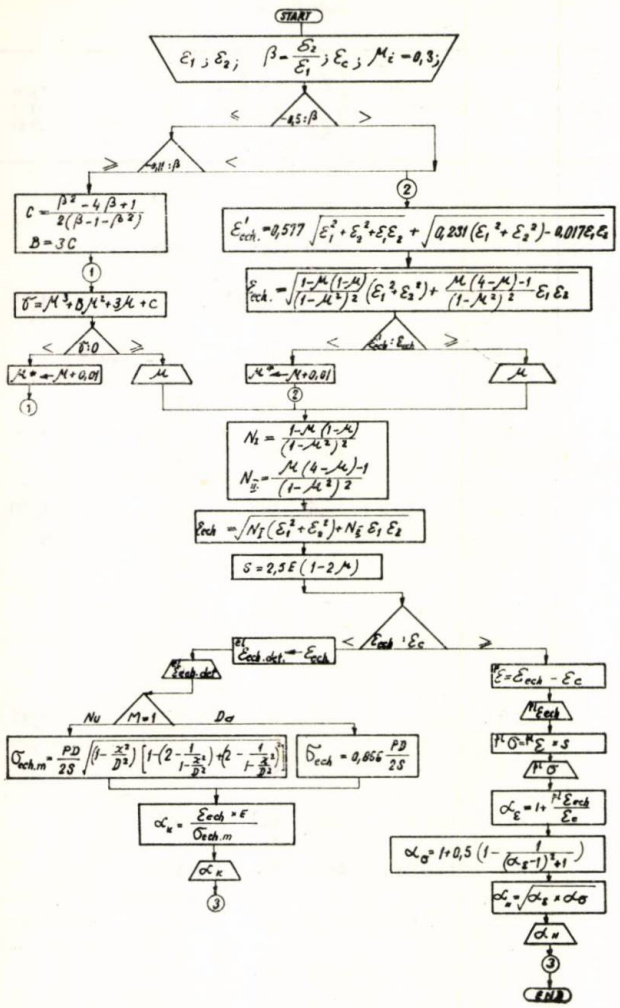


Fig. 3

2.1. *Racorduri cu întărire, aplicate pe corpuri cilindrice*

Pentru construcția din figura 4;

$$\alpha_{KW} = \frac{2 \cdot B \cdot \bar{s}}{A \cdot D_m}, \qquad (17)$$

unde:

$$A = (C + 0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1})\, s_1 + 0{,}8\sqrt{D_m \cdot \bar{s}} \cdot \bar{s};$$

$$B = (r_m + 0{,}8\sqrt{D_m \cdot \bar{s}})\, R_m + 0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1} \cdot r_m.$$

2.2. *Racorduri cu întărire, aplicate pe funduri bombate*

Pentru construcția din figura 5 (profil sferic):

$$\alpha_{KW} = \frac{4 \cdot B \cdot \bar{s}}{A \cdot D_m} \qquad (18)$$

unde:

$$A = 0{,}8\sqrt{D_m \cdot \bar{s}} \cdot \bar{s} + 0{,}8\sqrt{d_m \cdot s_1} \cdot s_1;$$

$$B = 0{,}8\sqrt{D_m \cdot s_1} \cdot r_m + \frac{R_m \cdot r_m}{2} + 0{,}2\, D_m\sqrt{D_m \cdot s}.$$

În cazul fundului cu profil elipsoidal (fig. 6), se procedează la aproximarea acestuia, în zona racordului, printr-un înveliș sferic tangent, de rază egal cu cea mai mică dintre razele de curbură ale învelișului elipsoidal în centrul 0 al orificiului (referirile se fac la suprafața mediană a fundului).

2.3. *Desfășurarea calculului*

Organigrama din figura 7 * redă desfășurarea calculelor pentru determinarea valorilor α_{KW} pe calculator. Rezultatele astfel obținute sînt înscrise în coloana 6 a tabelului 2.

3. Rezultate. Constatări și concluzii

Tabelul 1 redă dimensiunile elementelor de construcție (corp cilindric cu racord cu întărire, fund cu profil elipsoidal cu raportul semiaxelor 2:1, cu racord cu întărire) cercetate. În tabel sînt înscrise, pentru orientare, și valorile limitei de curgere a materialului acestor elemente de construcție.

Tabelul 2 grupează rezultatele obținute, pentru cele două elemente de construcție examinate, care au fost supuse, fiecare, la patru trepte de presiune (coloana 2).

* Contorul *M* din organigramă are valoarea 1 pentru cilindru și 0 pentru fundul bombat.

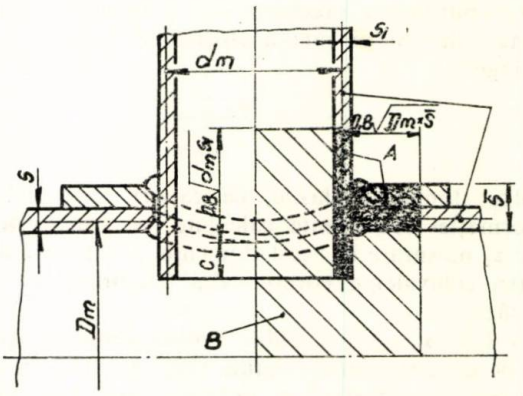


Fig. 4

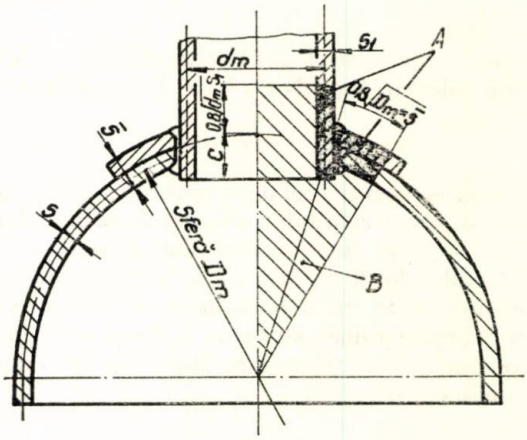


Fig. 5

În coloanele 3,4 şi 5 sînt înscrise rezultatele obţinute pe calculatorul programat conform organigramei din figura 3, pentru:

— coeficientul μ al contracţiei transversale; valorile poz. 1.3 şi 1.4 arată că, local, a avut loc curgere;

— coeficientul de concentrare a eforturilor unitare α_K, pentru domeniul elastic (4);

— coeficientul de concentrare a eforturilor unitare, α_N, recalculat după formula (16);

— coeficientul de concentrare a eforturilor unitare după Kellogg-Winn, calculat conform punctelor 2.1 şi 2.2.

Valorile medii α_K obţinute pornind de la determinările prin TER sînt comparate cu valorile α_{KW} calculate, în tabelul 3. Ultima coloană a tabelului arată că, luînd valoarea α_{KW} drept bază de referinţă, valorile determinate experimental se grupează în jurul acesteia în limitele — 10...+ 16%. Între valorile α_K şi α_{KW} pentru elementul nr. 6, lipsa de concordanţă este vădită; ele se aşază în afara mediei. Valoarea α_N concordă apropiat cu α_K (teoretic $\alpha_N \equiv \alpha_K$).

Tabelul 3

Elementul de construcţie	Nr. crt.	Valori medii α_K	Valori medii α_N	α_{KW}	$\frac{\alpha_K}{\alpha_{KW}}$
Cilindru	1	1,98	2,03	1,72	1,15
	2	1,53		1,70	0,9
	3	2,34		1,97	1,19
Fund elipsoidal	4	1,63		1,41	1,16
	5	1,56		1,621	0,96
	6	2,50		3,34	—

Rezultatele din tabel au fost obţinute:

— pe elemente de construcţie din execuţia curentă;

— în condiţiile unor probe tensometrice „de rutină", în uzina constructoare de utilaj;

— fără luarea în consideraţie a imperfecţiunilor de formă admisibile din punctul de vedere al prescripţiilor de execuţie, care au efectul unor concentratori suplimentari de eforturi unitare [1];

— după o punere sub presiune prealabilă aplicării mărcilor tensometrice şi efectuării determinărilor respective.

Acest ultim aspect arată că este posibil ca, înainte de efectuarea măsurărilor prin TER, în urma unor efecte locale de curgere, cele mai importante vîrfuri de efort unitar să se fi atenuat în oarecare măsură. În acest mod s-ar explica concordanţa destul de bună între valorile α_K şi α_{KW}, cele din urmă trebuind, în mod normal, să fie mai mici decît primele.

Fără a fi fost obţinute în condiţii de laborator, rezultatele prezentate arată că atît evaluarea coeficienţilor de concentrare prin metoda ariilor, cît şi relaţia Neuber oferă proiectantului rezultate valabile. Continuarea investigaţiilor, pe linia care a fost înfăţişată, astfel încît să se ajungă la rezultate fundamentate statistic, apare promiţătoare şi necesară.

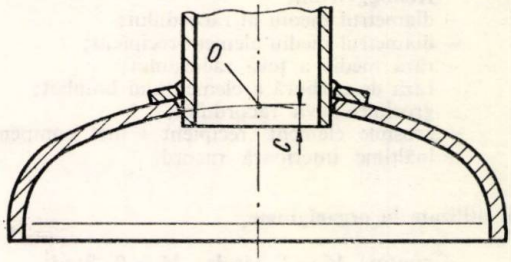


Fig. 6

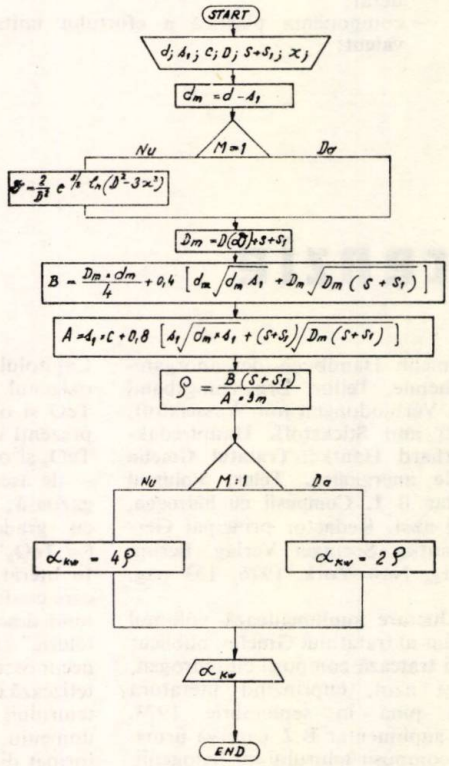


Fig. 7

Notaţii

ε_1, ε_2 — alungiri relative măsurate pe direcţiile principale;
ε_c — alungire relativă corespunzătoare limitei de curgere a materialului;
ε_{ech} — alungire relativă echivalentă;
$^{el}\varepsilon_{ech}$ — alungire relativă echivalentă, în domeniul elastic;
ε_{tot} — alungire relativă totală;
$^{el}\varepsilon_{ech\ det}$ — alungire echivalentă calculată în funcţie de valorile ε_1, ε_2 măsurate;
$^{el}\varepsilon_{ech\ m}$ — alungire echivalentă calculată pentru starea de membrană, în acelaşi punct cu punctul de măsurare a valorilor ε_1, ε_2;
σ_c — limita de curgere a materialului;
σ_{ech} — efort unitar echivalent;
E — modul de elasticitate;
μ_{el} — coeficientul contracţiei transversale, pentru domeniul elastic;
μ — coeficientul contracţiei transversale, pentru domeniul plastic;
S — modul secant;
K — coeficient conform figurii 2;
α_ε — coeficientul de concentrare al deformaţiilor;
α_σ — coeficientul de concentrare al eforturilor unitare;
α_K — coeficientul de concentrare în domeniul elastic;
α_N — coeficientul de concentrare, calculat după metoda Neuber;

α_{KW} — coeficientul de concentrare calculat după metoda Kellogg-Winn;
d_m — diametrul mediu al racordului;
D_m — diametrul mediu element-recipient;
r_m — raza medie a ţevii racordului;
R_m — raza de curbură a elementului bombat;
S_1 — grosimea ţevii racordului;
$\bar{s}$ — grosime element recipient + inel compensare;
c — înălţime interioară racord.

Notaţii utilizate în organigrame

M — contor: $M = 1$, virolă; $M = 0$, fund;
μ_t — coeficientul contracţiei transversale iniţial considerat;
p_σ — componenta plastică a efortului unitar echivalent;
d — diametru exterior racord;
D — diametru interior element recipient;
$\bar{S}$ — grosime element recipient;
S_1 — grosime inel întărire;
x — abscisa punctului de aplicaţie a mărcii tensometrice pe fundul elipsoidal.

Bibliografie

1. Renert, M., Olteanu, I., Popescu, I., Iatan, R., Rev. Chim. **26**, nr. 12, 1975, p. 1029
2. Troost, A. şi Benning, O., Konstruktion **26**, nr. 10. 1974, p. 395.
3. Troost. A., Benning, O. şi Keil, S., Arch. Eisenhüttenwesen **4–5**, nr. 5, 1974. p. 301.
4. Schwaigerer, S. , Festigkeitberechnung von Bauelementen des Dampfkessel — Behälter — und Rohrleitungsbaues, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg New York, 1970, p. 40.
5. Troost, A. Konstruktion, **9**, nr. 7, 1957, p. 271
6. Winn, L. Konstruktion, **12**, nr. 9, 1960, p. 368
7. Neuber, H. Konstruktion, **20**, nr. 7, 1968, p. 245

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Tellur. Ergänzungsband Teil B 1. Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff and Stickstoff. Hauptredakteur Gerhard Hantke. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Telur. Volumul suplimentar B 1. Compuşii cu hidrogen, oxigen şi azot.** Redactor principal Gerhardt Hantke. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976, 153 pag.

Această lucrare suplimentează volumul despre telur al tratatului Gmelin, publicat în 1940 şi tratează compuşii cu hidrogen, oxigen şi azot, cuprinzînd literatura publicată pînă în septembrie 1973. Volumul suplimentar B 2, care va urma, va trata compuşii telurului cu halogenii, calcogenii (sulf, selen) şi compuşii coordinativi.

Volumul de faţă este o lucrare deosebit de importantă despre telur, cuprinzînd toate datele cunoscute în prezent despre hidrurile, oxizii, oxiacizii (inclusiv sărurile lor) şi compuşii cu azot ai acestui element.

Capitolul 1 tratează compuşii cu hidrogenul, adică radicalul TeH, hidrogenuţ telurat H_2Te, ionel TeH_2^+, compusuţ deuterat HDTe, ditelurura de hidrogen H_2Te_2 şi telururile metalelor alcaline. Cunoştinţele despre comportarea chimică a hidrogenului telurat s-au îmbogăţit puţin după 1940 în schimb s-au adunat numeroase date despre proprietăţile fizice şi spectrale ale acestui compus. Telururile metalelor alcaline au fost studiate relativ intens datorită utilizării lor ca semiconductori şi fotoconductori. Din acest motiv s-a acordat mai multă atenţie metodelor de preparare şi studierii proprietăţilor fizice ale acestor compuşi, în timp ce comportarea lor chimică a fost practic total neglijată.

Capitolul 2 descrie compuşii telurului cu oxigenul. Se cunosc monoxidul de telur TeO şi oligomerii $(TeO)_n$ ($n = 2,3$ şi 4) prezenţi în vaporii săi; bioxidul de telur TeO_2 şi oligomerii $(TeO_2)_n$ ($n = 2,3$ şi 4) — de asemenea cunoscuţi numai în fază gazoasă; trioxidul de telur TeO_3 şi oxizii cu grade de oxidare mixte: Te_4O_9 ($= TeO_3 \cdot 3TeO_2$) şi Te_2O_2 ($= TeO_2 \cdot TeO_3$) În literatura mai veche domneşte oarecare confuzie cu privire la acizii telurului, fiind descrise combinaţii ca acidul „aloteluric" şi „metateluric" cu structuri necunoscute. În volumul de faţă se sintetizează cunoştinţele recente despre acizii telurului, făcînd parţial lumină în acest domeniu. Acidul ortoteluric H_6TeO_6 este format din molecule octaedrice $Te(OH)_6$. Prin condensarea acidului ortoteluric se pot forma două serii de acizi politelurici: 1) $H_{4n+2}Te_nO_{5n+1}$ în care octaedrele se unesc în lanţuri polimere prin două vîrfuri opuse (punţi simple Te—O—Te); compoziţia limită (pentru $n = \infty$) este (H_4TeO_5). Se cunoaşte doar sarea KH_3TeO_4 a acestui acid, formată din lanţuri moleculare infinite. 2)$H_{2n+4}Te_nO_{4n+2}$ în care octaedrele se unesc între ele prin cîte 2 laturi opuse (punţi duble TeO_2Te) sau patru vîrfuri, în reţele polimere liniare sau stratificate; termenul limită este acidul polimetateluric $(H_2TeO_4)_n$. Se cunoaşte sarea de potasiu $KHTeO_4$ (cu structură polimeră formată din octaedre unite prin laturi) şi termeni inferiori cu $n = 2$, de ex. $K_4H_4Te_2O_{10} \cdot 7H_2O$ şi $Na_2K_4H_2Te_2O_{10} \cdot 14H_2O$, care conţin anioni ditelurat, cu două octaedre unite printr-o latură comună (formînd un ciclu Te_2O_2). În soluţiile apoase de acid ortoteluric se formează acizi politelurici de constituţie necunoscută, cu grade de condensare între 2 şi 4. Se pare că acizii aloteluric descrişi în literatura veche, sînt compuşi cu un conţinut de apă (şi grad de condensare) intermediar între H_6TeO_6 şi $(H_2TeO_4)_n$, formaţi prin condensarea acidului ortoteluric.

Compuşii cu azot ai telurului (capitolul 3) sînt cuprinşi în numai patru pagini. Se cunosc nitrurile Te_4N_4 şi Te_3N_4, amida $Te(NH_2)_2$, diimida $Te(NH)_2$ şi cîţiva nitraţi: $Te(NO_3)_2$, $Te(NO_3)_4$ şi $Te_2O_3(OH)(NO_3)$. Aceşti compuşi au fost puţin studiaţi, datorită în parte caracterului explosiv al unora dintre ei (nitrurile).

Monografia a fost întocmită de un grup de 7 autori, toţi colaboratori ai Institutului Gmelin din Frankfurt/Main. Lucrarea prezintă fidel starea actuală a chimiei telurului şi reflectă impactul extraordinar al metodelor fizice, aplicate în investigarea structurii şi proprietăţilor compuşilor chimici. O foarte bogată bibliografie, adusă la zi — după toate aparenţele completă — însoţeşte fiecare subcapitol. Textul este integral scris în limba germană, dar cartea are o prefaţă şi tabla de materii, precum şi subtitluri marginale în limba engleză. Lucrarea este sursa cea mai completă de informaţii referitoare la chimia telurului, existentă în literatura de specialitate. Merită menţionat faptul că sînt citate şi lucrările unor autori români care au adus contribuţii în chimia telurului (R. Ripan şi colab. pag. 70, 127, 133; C. Gh. Macarovici, p. 36; O. Constantinescu şi I. Pascaru, p. 80).

Prezentarea grafică — caracteristică întregii serii de volume Gmelin — este excelentă. Lucrarea de faţă rămîne sursa definitivă de informare asupra literaturii compuşilor de telur publicate între 1940—1973.

I. HAIDUC

scurte comunicări

SIMION GOCAN şi MARIA BRĂNICI

Studiu privind comportarea silicagelului RCP la analiza produselor petroliere albe pe clase de hidrocarburi

Separarea produselor petroliere albe şi determinarea claselor de hidrocarburi (în analiza de uzină) se fac de obicei prin metoda cromatografică pe coloană avînd ca fază staţionară silicagelul impregnat cu indicator de fluorescenţă pentru vizualizarea zonelor ce se eluează [1, 2]. Această metodă permite determinarea compoziţiei unei fracţiuni petroliere debutanizate, cu temperaturi finale de distilare pînă la 315°, pe clase de hidrocarburi aromatice, olefinice şi saturate. Pentru acest tip de analize a fost standardizat şi la noi în ţară silicagelul Davison Code 923 [1].

În cadrul cercetărilor efectuate în laboratoare, autorii au obţinut mai multe sorturi de silicagel RC (pentru coloană). Unul dintre acestea a fost silicagelul RCP care satisface condiţiile impuse de STAS [1] pentru separarea produselor petroliere albe pe clase de hidrocarburi. În acest scop, într-o primă etapă s-a urmărit obţinerea unui sort de silicagel RC care să aibă aceeaşi suprafaţă ca silicagelul Davison Code 923. Astfel, el a fost tratat fizic şi chimic, măsurătorile suprafeţelor specifice efectuîndu-se prin cromatografia de gaze [3]. Silicagelul obţinut, notat cu RCP, a prezentat o suprafaţă specifică apropiată de suprafaţa silicagelului Davison Code 923, şi anume: $As_{\text{silicagel Davison Code 923}} = 1{,}02\ As_{\text{silicagel RCP}}$ (unde As este suprafaţa specifică). În continuare, pentru testarea comparativă a performanţelor privind separarea unor hidrocarburi s-au efectuat experienţe în aceleaşi condiţii de lucru pentru ambele tipuri de silicagel (Davison Code 923 şi RCP) [1]. Rezultatele obţinute sînt menţionate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE COMPARATIVE OBŢINUTE LA ANALIZA BENZINELOR PE CLASE DE HIDROCARBURI

Nr. crt.	Denumirea probei	Silicagel Davison Code 923			Silicagel RCP		
		%A	%O	%P	%A	%O	%P
1	Benzină normală	0,4	0,0	99,6	0,3	0,0	99,7
2	Extract aromatic	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
3	Benzină de cocsare	33,5	17,0	49,5	34,0	16,0	50,0
4	Benzină reformată	32,0	1,5	66,5	32,5	1,2	66,3
5	Concentrat aromatic	99,5	0,0	0,5	100,0	0,0	0,0
6	Benzină C.C.	27,0	30,5	42,5	29,8	23,9	46,3
7	Benzină C.C.				30,3	22,9	46,8
8	Benzină I-185	4,7	0,0	95,3	4,0	0,0	96,0
9	Benzină I-185				4,5	0,0	95,5
10	Benzină reformată	49,2	1,0	49,8	47,3	1,0	51,7
11	Benzină reformată				49,3	1,0	49,7
12	Benzină C.C. + benzen	76,4	9,0	14,6	76,7	6,5	16,8
13	Benzină C.C. + benzen				78,7	6,2	15,1
14	Amestec sintetic: 30%A+40%O+30%P	29,7	39,8	30,5	28,6	40,1	31,3
15		2,6	30,5	66,9	2,8	36,0	61,2
16		44,3	20,7	35,0	44,9	23,8	31,3
17	Diferite	53,2	2,7	44,1	55,0	3,0	42,0
18	probe	6,4	0,0	93,6	5,5	0,0	94,5

A = aromate; *O* = olefine; *P* = parafine.

Pe baza rezultatelor din tabelul 1 s-au calculat apoi diferenţele dintre valorile obţinute pe silicagelul Davison Code 923 şi silicagelul RCP. Acestea sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

DIFERENŢELE PROCENTUALE DINTRE REZULTATELE OBŢINUTE PE SILICAGELUL DAVISON CODE 923 ŞI SILICAGELUL RCP LA ANALIZA BENZINELOR PE CLASE DE HIDROCARBURI

Nr. crt.	Diferenţele dintre silicagelul Davison şi silicagelul RCP		
	% aromate	% olefine	% parafine
1	0,1	0,0	−0,1
2	0,0	0,0	0,0
3	−0,5	1,0	−0,5
4	−0,5	0,3	0,2
5	−0,5	0,0	0,5
6	−2,8	6,6	−3,8
7	−3,3	7,6	−4,3
8	0,7	0,0	−0,7
9	0,2	0,0	−0,2
10	1,9	0,0	−1,9
11	−0,1	0,0	0,1
12	−0,3	2,5	−2,2
13	−2,3	2,8	−0,5
14	1,1	−0,3	−0,8
15	−0,2	−5,5	5,7
16	−0,6	−3,1	3,7
17	−1,8	−0,3	2,1
18	0,9	0,0	−0,9

Diferenţele în cazul probelor 7, 9, 11, 13 analizate pe silicagel RCP s-au făcut în raport cu probele 6, 8, 10 respectiv 12 pentru silicagel Davison Code 923.

Din examinarea datelor din tabelul 2 se constată o concordanţă satisfăcătoare excepţie făcînd numai cîteva valori, restul înscriindu-se în limita erorilor experimentale admise [2]. Această afirmaţie este argumentată şi prin aceea că, în cazul unui amestec sintetic (proba 14, tabelul 1) această diferenţă este minimă. În concluzie, se poate afirma că între comportarea silicagelului RCP şi a silicagelului Davison Code 923, referitor la analiza produselor petroliere albe pe clase de hidrocarburi, nu există o deosebire semnificativă.

Bibliografie

1. * * * Standardul de Stat al RSR, STAS 7508—66.
2. * * * American National Standard, ASTM D 1319-IP 156/67 T 1967, p. 503.
3. Piringer, O. şi Tătaru, E., Cromatografia în fază gazoasă, Ed. tehnică, Bucureşti 1969 p. 222.

* * *

TEODOR HODIŞAN, CONSTANTIN MĂRUŢOIU şi ZOIA BRENDEA

Metodă cromatografică pentru determinarea metilmonoclor acetamidei

În procesul de obţinere a pesticidului Sinoratox (Dimetoat) rezultă următorii produşi intermediari: monocloracetatul de metil (MCM), metilmonocloracetamida (MCA), acidul dimetilditiofosforic (DMF) şi sarea de sodiu a acidului dimetilditiofosforic (DMF-Na), conform următoarelor reacţii:

$$ClCH_2-COOH + CH_3-OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows ClCH_2-COOCH_3 + H_2O \quad (1)$$

(MCM)

$$ClCH_2-COOCH_3 + CH_3-NH_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows ClCH_2-CONHCH_3 + CH_3-OH \quad (2)$$

(MCA)

$$P_2S_5 + 4\,CH_3-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,(CH_3O)_2P(=S)SH + H_2S \quad (3)$$

(DMF)

$$(CH_3O)_2P(=S)SH + Na-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3O)_2P(=S)S-NA + H_2O \quad (4)$$

(DMF–Na)

$$(CH_3O)_2P(=S)S-Na +$$

$$+ Cl\,CH_2-CONHCH_3 \xrightarrow[-NaCl]{} \quad (5)$$

$$\rightarrow (CH_3O)_2P(=S)S-CH_2-CONHCH_3$$

(sinoratox)

Pentru a calcula cantitatea necesară de amidă brută necesară la sinteza Sinoratoxului, se pune, evident, problema determinării concentraţiei metilmonocloracetamidei. În laboratoarele uzinale, acest produs se determină prin extracţii repetate în cloroform pînă cînd greutatea fazei superioare rămîne constantă. Este evident că metoda nu are precizie, iar pe de altă parte, durează foarte mult.

În lucrare se prezintă o metodă cît mai precisă şi rapidă pentru determinarea metilmonocloracetamidei în fluxul tehnologic.

Întrucît reacţiile (1) şi (2) sînt de echilibru, rezultă că alături de metilmonocloracetamidă şi metanol, în amestec se va găsi şi monocloracetat de metil. Metilamina, avînd temperatura de fierbere de −6°C, nu va fi prezentă în sistem.

Se pune deci în primul rînd problema separării amestecului de MCM, MCA şi metanol, şi apoi printr-o metodă oarecare să se determine cantitativ MCA. Primul aspect al problemei s-a rezolvat utilizînd cromatografia de gaze, avînd în vedere faptul că componenţii de separat n-au temperaturi de fierbere prea ridicate (metanol = 65°C, MCA = 112 — 113°C la 20 mm Hg, MCM = 130°C). Dintre fazele staţionare utilizate, cele mai bune rezultate s-au obţinut

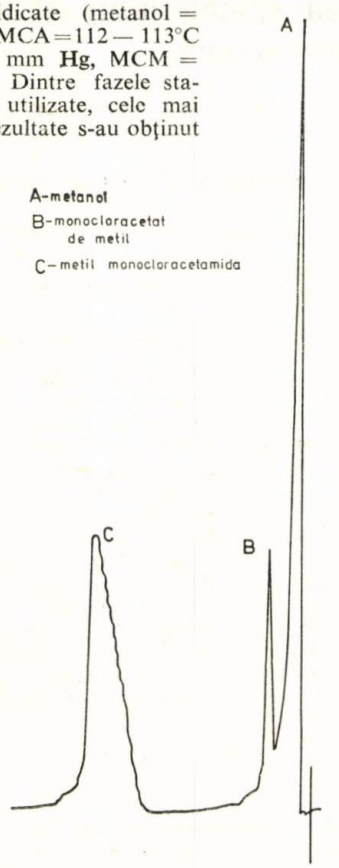


Fig. 1. Separarea amestecului de metanol (*A*), monocloracetat de metil (*B*) şi metilmonocloracetamidă (*C*) prin cromatografia de gaze.

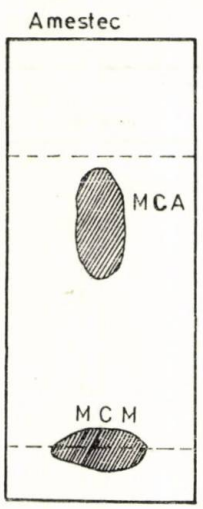


Fig. 2. Separarea amestecului de MCA şi MCM prin cromatografia pe strat subţire

folosind dinonilftalat 13% pe Chromosorb W ca suport.

Rezultatele obţinute sînt redate în figura 1.

Identificarea componenţilor din cromatogramă s-a făcut folosind componenţi puri, obţinuţi după separarea acestora prin cromatografie pe strat subţire. În acest scop s-a folosit ca fază staţionară silicagelul RH, iar pentru mărirea eficienţei de separare, s-a utilizat un sort cu o granulaţie mai mică de 10 μm. Faza mobilă a fost formată din sistemul: ciclohexan — *i*-propanol — acetat de etil (4:2:2, v/v) 1. Ca sistem de vizualizare s-a utilizat o soluţie alcoolică 0,2% de fluoresceină. Separarea monocloracetatului de metil, de metilmonocloracetamidă este redată în figura 2.

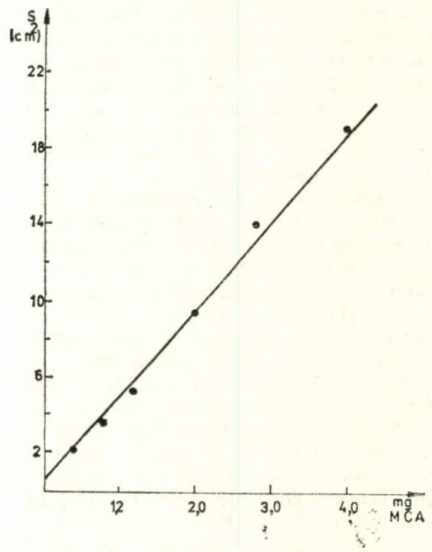


Fig. 3. Curba de calibrare pentru determinarea MCA (*S* = suprafaţa picului cromatografic)

Cei doi componenţi au fost apoi extraşi de pe suport cu cloroform şi analizaţi gaz-cromatografic. Parametrii de retenţie au fost astfel determinaţi cu componenţi puri pe cromatograma din figura 1.

S-a încercat apoi obţinerea metilmonocloracetamidei la scară preparativă, utilizînd în acest scop plăci cromatografice cu o grosime a suportului şi o încărcare cu amestecul de separat mai mare. Metodologia fiind însă de lungă durată, metilmonocloracetamida s-a separat de monocloracetat de metil prin extracţie în cloroform, în care MCA este solubil, iar MCM este insolubil. Se evaporă cloroformul şi MCA obţinută astfel în stare pură serveşte pentru trasarea curbei de calibrare (fig. 3).

S-au injectat apoi în cromatograf trei probe de volum cunoscut din amestecul cu concentraţie necunoscută în metilmonocloracetamidă şi s-au obţinut următoarele rezultate: 43, 60; 43, 75 şi 43, 80%.

În concluzie, s-a reuşit să se instituie o metodă rapidă, simplă şi cu o bună reproductibilitate a rezultatelor, pentru determinarea metilmonocloracetamidei în fluxul tehnologic de obţinere a Sinoratoxului.

Bibliografie

1. Vandenbranden, S., Moussebois, C., J. Chromatog. 37, 1968, p. 364

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe privind orientarea cercetării în industria chimică

În ultimii ani activitatea de cercetare din industria chimică în țările industrializate s-a axat, în special, pe reducerea consumurilor energetice existente și pe îmbunătățirea tehnologiilor existente, și numai în mică măsură pe realizarea unor produse și procedee noi.

În general, se urmărește obținerea unor costuri cît mai mici cu ajutorul unor investiții suplimentare minime.

În S.U.A., cheltuielile legate de cercetare și dezvoltare au crescut în anul 1977 cu 16%, față de anul 1976, atingînd pentru industria chimică 3 381 mil. dolari, față de o creștere de numai 12% în anul 1976, față de anul 1975. Dintre acestea, cheltuielile de cercetare legate strict numai de reducerea consumurilor energetice au atins în anul 1977 169 mil. dolari, față de 44 mil. dolari în anul 1976, ceea ce reprezintă o creștere de 284%.

În conjunctura actuală produsele noi ocupă o pondere restrînsă în activitatea de cercetare. Astfel, în timp ce anul trecut dintr-o anchetă întreprinsă la întreprinderile chimice din S.U.A. a rezultat că în anul 1979 circa 24% din valoarea vînzărilor vor reprezenta produse noi neindustrializate în anul 1976, în prezent, aceleași întreprinderi afirmă că în anul 1980 numai 19% din valoarea vînzărilor vor reprezenta produse noi neindustrializate în anul 1977.

Pe subramuri, prognoza ponderii produselor noi în anul 1980 va fi următoarea: industria de fibre 15%, industria sticlei și ceramicii 11%, industria alimentară 11%, industria celulozei, hîrtiei 8%, industria de prelucrare a cauciucului 8%, industria metalelor neferoase 6%, industria prelucrării țițeiului 3%.

Pentru îmbunătățirea produselor existente se acordă cele mai mari sume din fondurile alocate cercetării și dezvoltării, așa cum rezultă din tabelul următor:

Ramura	Milioane dolari	Din care; produse noi, %	Din care; procedee noi, %	% pentru îmbunătățirea produselor existente
Produse chimice	3 381	35	8	57
Produse petroliere	902	21	43	36
Industria prelucrării cauciucului	348	20	15	65
Industria hîrtiei și celulozei	348	26	26	48
Industria metalelor neferoase	206	18	52	30
Industria ceramicii și sticlei	269	26	24	50
Industriei alimentară	409	49	22	29
Industria fibrelor	68	26	21	53

Oricum, în anul 1977, creșterea volumului de cheltuieli afectate cercetării în industria chimică, de 16% față de anul 1976, a fost superioară creșterii cheltuielilor afectate aceleiași activități pentru întreaga industrie, care a prezentat un indice de creștere de numai 11%.

Ca volum de cheltuieli pentru cercetare, industria chimică ocupă locul al treilea în ultimii șapte ani, după industria aerospațială și cea electronică și de telecomunicații.

În afara cheltuielilor privind îmbunătățirea produselor existente prin reducerea consumului de energie, un alt subcapitol important îl reprezintă cercetările legate de prevenirea poluării mediului înconjurător, pentru care industria chimică din S.U.A. a cheltuit în 1977 240 mil. dolari, cu 135% mai mult decît în anul 1976. Alte 122 mil. dolari s-au cheltuit în 1977 în același scop în industria prelucrării țițeiului și 6 mil. dolari, în industria cauciucului.

Dacă se urmărește o corelare între volumul vînzărilor din industria chimică și fondurile afectate cercetării și dezvoltării, trebuie arătat că acestea din urmă au reprezentat 2,88% în anul 1976 și 2,95% în anul 1977, din volumul vînzărilor din anul respectiv. Desigur, aceste cifre variază foarte mult de la o companie la alta, și după părerea unor specialiști ele nu sînt reprezentative decît pe ansamblul unei ramuri sau subramuri industriale.

Un indicator apreciat a fi mai reprezentativ pentru estimarea eforturilor legate de activitatea de cercetare și dezvoltare îl constituie valoarea acesteia exprimată în procente din venitul net. Din acest punct de vedere, în anul 1976, Compania Du Pont a cheltuit 76,8%, Dow Chemical 30,6%, Union Carbide 32,3% și Monsanto 30,4%, pentru a nu menționa decît companii care au cheltuit peste 100 mil. dolari.

Numeroase laboratoare și centre de cercetări din industria chimică sînt în prezent antrenate într-o activitate de cercetare axată pe obținerea unor surse ieftine de energie.

Printre temele abordate și recomandate de Administrația de cercetare și dezvoltare a energiei (ERDA) figurează:

— un procedeu pentru obținerea hidrogenului prin oxidarea și reducerea staniului cu ajutorul vaporilor de apă;

— un procedeu pentru transformarea energiei termice în energie electrică cu ajutorul aerosolilor încărcați cu electricitate;

— un procedeu de trecere a motoarelor Diesel pe benzină;

— realizarea de carburatoare care să atomizeze benzina pentru reducerea consumului de combustibil;

— realizarea unor centrifuge care să separe din gazele arse combustibilii nearși în vederea reciclării lor;

— realizarea unor colectoare noi de energie solară;

— metale și aparate pentru extragerea căldurii din piesele de oțel și fontă turnate;

— realizarea de generatoare de înaltă frecvență pentru tuburile fluorescente;

— metode pentru uscarea granulelor cu aer uscat sau vid;

— noi materiale termoizolatoare;

— realizarea unor rame izolatoare multistrat pentru ferestre.

tehnico-ştiinţifice

Catalizator pentru fabricarea izopropanolului

Institutul de cercetări şi dezvoltare al societăţii IMI din Haifa a studiat şi a pus la punct fabricarea unui nou catalizator utilizat la obţinerea izopropanolului.
Conform procedeelor clasice, propilena utilizată ca materie primă trebuie să fie foarte pură.
Noul catalizator, denumit IMI-AC, a fost folosit cu succes şi în cazul unor concentraţii ale propilenei de 60—70%, ceea ce a dus la ieftinirea considerabilă a fabricaţiei.
Haifa Chemicals a planificat realizarea unei instalaţii industriale care să producă noul catalizator într-o cantitate suficientă, astfel încît să se poată satisface necesarul intern, precum şi disponibilităţi pentru export.
Cercetătorii de la IMI studiază şi alţi catalizatori cu performanţe promiţătoare.

Procedeu ieftin de extragere a uraniului

Corporaţia japoneză Power Reactor and Nuclear Fuel a anunţat că a elaborat o metodă de extragere a uraniului existent în soluţia de acid fosforic la un cost mai mic de 10 dolari/lb. de uraniu.
Se afirmă că procedeul este mult mai simplu decît cele similare aplicate de companiile americane. Conform datelor obţinute, se poate extrage uraniu în proporţie de peste 95% din soluţii de acid fosforic ce conţin 0,1 g/l fluorură de uraniu.
În acest an urmează să intre în funcţiune o instalaţie pilot pe care să se stabilească datele necesare industrializării şi care va prelucra acid fosforic de la diferiţi producători.

Procedeul Comforming de reformare a gazolinei

Întreprinderea cehoslovacă Chemopetrol oferă licenţa procedeului Comforming de reformare a gazolinei şi a fracţiunilor sale în componenţi cu calităţi superioare şi pentru obţinerea compuşilor aromatici.
Procedeul se caracterizează prin utilizarea unui catalizator stabil, care conţine compuşi de platină şi oxid de aluminiu foarte puri.
Metoda Comforming poate fi aplicată atît în unităţile existente care lucrează la presiune medie, economisîndu-se catalizatorul, datorită posibilităţii de creşterea vitezei curentului de gaze, cît şi în unităţile ce lucrează la presiune joasă, catalizatorul putînd fi regenerat de multe ori, datorită rezistenţei sale mecanice ridicate.
În R. S. Cehoslovacă sînt în funcţiune trei unităţi care aplică acest procedeu şi care produc 50 t gazolină/kg catalizator.

Procedeul Shell de granulare a sulfului

În cadrul complexului de la Waterton-Alberta, societatea Shell, Canada, va construi o instalaţie experimentală pentru a stabili datele necesare aplicării industriale a noului său procedeu de granulare a sulfului, denumit Procor GX. Aceasta va avea o capacitate de 20 t/h şi va fi grefată la instalaţia existentă de recuperare a sulfului a firmei Shell.
Se afirmă că procedeul corespunde atît criteriilor de rentabilitate economică, cît şi normelor privind protecţia mediului, reducînd cantitatea de praf format în timpul manipulării şi micşorînd totodată cantitatea de apă absorbită în timpul depozitării.
Procedeul Procor GX este un procedeu de granulare uscat, realizat în tambur rotativ, care permite obţinerea unor granule foarte rezistente, compacte, fără găuri, ce curg liber.
De asemenea, acestea sînt rezistente la abraziune, la impact şi sfărîmare, atunci cînd sînt depozitate în vrac.
Procedeul a fost experimentat cu succes într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 1 t/h.

Procedeul U.O.P. pentru extracţia butenei

Societatea U.O.P. a terminat cercetările privind procedeul Sorbex de extracţie a butenei din amestecul de gaz butan-butilenă şi că datele obţinute permit trecerea la fază industrială.
Procedeul aplică tehnica absorbţiei continue în contracurent, folosind în acest scop site moleculare şi un ventil mare rotativ, care comută curentul de gaze pentru a da o curgere în contracurent, simulată, a acestora.
U.O.P. afirmă că procedeul duce la costuri de fabricaţie mai mici de 4 cenţi/lb. de butenă extrasă.

Controlul mirosului

Societatea Chemviron a pus la punct obţinerea unui cărbune activ, care este cel mai eficient material cunoscut pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat, precum şi a altor gaze mirositoare din emanaţii poluante. Sub formă granulată, acest material are o capacitate dublă de absorbţie a hidrogenului sulfurat, în comparaţie cu produsele similare, şi cu 50% mai mare pentru gaze ce conţin metilmercaptan.
Noul material poate fi folosit în instalaţiile de tratare a reziduurilor, în fabricile de hîrtie, rafinăriile de petrol, instalaţiile chimice.
Testat timp de 50 zile într-o instalaţie de filtrare sub vid, prin care s-au vehiculat gaze cu 1—40 p.p.m. H_2S (stratul de cărbune a fost de 0,15 m) s-a reuşit eliminarea completă a hidrogenului sulfurat, fără ca stratul de cărbune să fie înlocuit.

Noi cercetări privind refolosirea cărbunelui ca materie primă pentru amoniac

În ultimele trei decenii, toate instalaţiile de amoniac ce obţineau gazul de sinteză din cărbune au fost abandonate, cărbunele fiind înlocuit treptat cu hidrocarburi lichide sau gaze naturale. Lipsa tot mai acută de gaze naturale şi creşterea continuă a preţului hidrocarburilor lichide reactualizează problema folosirii cărbunilor ca materie primă în industria amoniacului, în numeroase ţări. Astfel, în S.U.A., grupul TVA a întocmit un program de experimentări pe baza căruia se valorifică procedeul Texaco de gazificare a cărbunilor pentru obţinerea gazului de sinteză necesar unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 225 t/zi, existentă la Centrul de cercetări şi dezvoltări din Alabama. Costul cercetărilor şi al experimentărilor industriale pe o durată de trei ani este estimat la 46 mil. dolari şi va fi suportat din bugetul federal.
Pe baza datelor preliminare ce au folosit la întocmirea proiectului menţionat, se apreciază că prin gazificarea cărbunilor amoniacul rezultat va fi competitiv. În cazul în care această ipoteză va fi confirmată practic pe scară industrială, instalaţia construită va putea fi folosită ca model pentru reechiparea tuturor instalaţiilor de amoniac din S.U.A. care folosesc gazele naturale ca materie primă pentru obţinerea gazului de sinteză.

Noi măsuri pentru prevenirea intoxicaţiilor cu benzen

Organizaţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A. a efectuat în ultimii ani cercetări extinse pentru determinarea efectului nociv al benzenului, ajungînd la concluzia că la cei care lucrează în mediu de benzen frecvenţa leucemiilor este de cinci ori mai mare decît la cei care nu lucrează într-un astfel de mediu. Ca urmare, cu începere de la 21 mai 1977, limita maximă de vapori de benzen în mediul de lucru pentru un schimb de opt ore a fost redusă de la 10 la 1 p.p.m., cu un vîrf maxim de

5 p.p.m. pentru o perioadă de 15 min, față de 25 p.p.m. cît a fost anterior pentru aceeași perioadă.
De la această regulă au fost exceptate stațiile de vînzare a benzinei și instalațiile care folosesc hidrocarburi cu sub 1% benzen. În S.U.A. această măsură afectează 3 480 de instalații și, respectiv, 200 000 de lucrători din rafinării, instalații și mijloace de depozitare și transport, industria de prelucrare a cauciucului, precum și din următoarele instalații din industria chimică: de clorbenzen, de cumen-fenol, de ciclohexan, de dodecilbenzen, de etilbenzen-stiren, de anhidridă maleică, de nitrobenzen etc. Companiile ce dețin aceste instalații se plîng de faptul că timpul scurt în care trebuiau reduse emisiunile de benzen nu a permis respectarea noilor limite maxime datorită lipsei de echipament etanș (pompe, fitinguri etc.) și de aparatură de control.
După estimările efectuate de Organizația pentru protecția mediului înconjurător din S.U.A. măsurile de etanșare impuse de noul standard implică investiții suplimentare de circa 500 mil. dolari.

Noi perspective privind obținerea insulinei prin biosinteză

La Universitatea din San Francisco-California, un grup de cercetători a realizat o interesantă lucrare de inginerie genetică, care constă din introducerea unei gene de insulină de la șoareci pe o specie de bacterii *(Escherichia Coli)*, pentru a stimula această bacterie să producă insulină, de tipul celei produse de șoareci. Pe baza rezultatelor obținute, în faza următoare se prevede introducerea unei gene de insulină umană pe aceeași bacterie, în vederea obținerii, prin culturi, de insulină umană, știut fiind faptul că aceasta este diferită din punct de vedere chimic de cea obținută din pancreasul șoarecilor.
În măsura în care acest procedeu va fi realizat pe scară de laborator în condiții eficiente, se va renunța la extracția insulinei din pancreasul porcinelor sau bovinelor. Consumul mondial de insulină pentru diabetici este în continuă creștere. Numai în S.U.A. sînt peste 1 250 000 locuitori care necesită, pentru supraviețuire, o doză zilnică de insulină, ceea ce reprezintă circa o tonă de insulină anual. Pe plan mondial, necesarul anual de insulină este apreciat la 20 t.
Un alt motiv pentru care noua cale de producere a insulinei apare atractivă constă în faptul că insulina animală folosită acum la diabetici dă uneori reacții alergice, pe care, se presupune, insulina umană nu le va mai provoca. În cercetările făcute s-au izolat acizii ribonucleici din nucleul celulelor din pancreasul șoarecilor, modelînd cu aceștia DNA. Acest model DNA-RNA constituie două gene ale codului pentru producția proinsulinei, o proteină care apoi se transformă în insulină. Plasmida care conține acest model a fost introdusă în suspensie într-o cultură de *Escherichia Coli*, care și-a înglobat-o în celulă și apoi a început să secrete insulină. Pentru evitarea de infecții la oameni cu această bacterie, care în cantități mici trăiește în intestinul uman, cercetătorii au folosit un mutant denumit K12, care nu poate trăi decît în mediu de laborator. Una dintre cele două mari companii producătoare de insulină din S.U.A., Eli Lilly, se preocupă, de asemenea, de obținerea insulinei prin inginerie genetică, apreciind că metoda prezintă interes și pentru alți hormoni cu structură polipeptidică.

Un nou procedeu de obținere a hidrogenului pe cale electrolitică

Compania vest-germană Lurgi a pus la punct un nou electrolizor pentru electroliza apei, care evacuează hidrogenul și oxigenul la presiunea de 30 atm, presiune suficientă pentru hidrogenarea grăsimilor, fără să mai fie necesară vreo comprimare suplimentară.
Electrolizorul este compact și echipat cu anozi și catozi din oțel nichelat și cu membrane din azbest. Izolarea celulelor se face cu garnituri din teflon.
Ca electrolit se folosește o soluție apoasă de hidroxid de potasiu.
Hidrogenul rezultat conține oxigen în proporție de 1 p.p.m. și se purifică folosind un catalizator care îl oxidează. Se afirmă că procedeul descris funcționează cu un consum redus de energie electrică, iar oxigenul rezultat poate fi transportat pe conductă la întreprinderi constructoare de mașini, unde poate fi folosit pentru tăierea sau sudarea metalelor.

Noi perspective în folosirea adamantanului

Hidrocarbura triciclică $C_{10}H_{16}$ — adamantanul — a cărei sinteză a fost pusă recent la punct de către o companie japoneză prezintă interes ca materie primă la fabricarea unor noi medicamente antivirotice, a unor substituenți ai sîngelui și la fabricarea unor polimeri.
Procedeul de obținere a adamantanului constă din hidrogenarea diciclopentadienei la tetradihidrociclopentadienă, urmată de izomerizarea acesteia cu ajutorul zeoliților la adamantan. Zeolitul folosit drept catalizator de izomerizare este regenerabil.
Hidrogenarea diciclopentadienei decurge în prezența nichelului drept catalizator. Izomerizarea în prezența nichelului are loc în prezența unui zeolit conținînd unul sau două metale active, într-un reactor sub presiune, în atmosferă de hidrogen și acid clorhidric.
Primul metal activ poate fi ruteniul, rodiul, osmiul, iridiul, molibdenul, tungstenul sau argintul, iar cel de-al doilea — platinul, reniul, fierul, cobaltul, nichelul sau germaniul. Pentru prepararea unui astfel de catalizator se ia un zeolit de calciu și lantan, se tratează cu o soluție de triclorură de ruteniu, după care se calcinează. La izomerizare, pentru 2 kg substanță se folosește 1 kg catalizator, durata izomerizării fiind de două ore și jumătate, la temperatura de 250 °C.
Alte companii folosesc pentru izomerizare triclorură sau trifluorură de aluminiu sau trifluorură de bor.
Dintre medicamentele antivirotice ce folosesc ca materie primă adamantanul figurează Symmetrelul, lansat de Du Pont în anul 1966 și care este clorhidratul 1-aminodamantanului. În prezent se cercetează și alți derivați cu activități antiinfecțioase la herpes și la alte boli virotice.
Unele companii au descoperit proprietăți antivirotice și la derivații ai adamantanului. Astfel, compania vest-germană Schering a realizat și experimentat 1-aminoacetamidoadamantanul, iar o companie japoneză, 1,3 bis-aminometiladamantanul. Cercetătorii sovietici au scos, de asemenea, în evidență proprietățile antivirotice ale derivaților adamantanului.
O altă grupă de medicamente ce pot folosi ca materie primă adamantanul este cea a medicamentelor antiinflamatorii și antialergice. În acest sens, grupul elvețian Ciba-Geigy a comunicat astfel de proprietăți la derivați ai adamantilcarboxamidofenilalcanoaților.
Ca substituenți ai sîngelui se cercetează derivați fluorurați ai adamantanului care se prezintă în stare lichidă și sînt stabili în emulsie apoasă. Aceste emulsii sînt capabile să dizolve mari cantități de oxigen.
În ceea ce privește folosirea adamantanului sub formă de polimeri, aceasta prezintă, de asemenea, un deosebit interes. În cazul atașării unor grupe hidroxifenil la cele două capete de punte din molecula adamantanului, bisfenolul rezultat poate fi condensat cu diacizi, cu formare de poliesteri, sau cu fosgen, cu formare de policarbonați.
Bisfenolii aceștia pot fi, de asemenea, folosiți la prepararea de polisulfone și polisulfonați.
Un alchiladamantan cu grupe metil- amino în poziții opuse capetelor de punte, poate fi condensat cu acizi dicarboxilici cu formare de poliamide, și cu dianhidride, cu formare de poliimide.
Majoritatea polimerilor rezultați sînt foarte stabili la temperaturi ridicate. Policarbonații și poliesterii pot fi utilizați la fabricarea de filme, fibre și piese injectate.
În același mod pot fi utilizate poliamidele și poliimidele. Polisulfonele și polisulfonații au o mare stabilitate și inerție chimică și pot fi folosite la fabricarea de produse prin extrudere sau injecție. Aceste produse, deși cercetate, nu au fost încă industrializate, datorită costului ridicat al adamantanului. Este posibil ca noul procedeu japonez de obținere a adamantanului să permită industrializarea lui la costuri mai mici, care să ducă la folosirea acestuia mai intensă atît în industria de medicamente, cît și în industria materialelor plastice.

Tennologii şi perspective în utilizarea pămînturilor rare

Lantanidele, denumite şi pămînturi rare, conţin de fapt elemente mult mai răspîndite pe scoarţa Terei decît multe alte elemente considerate răspîndite. Astfel, ceriul, care este cel mai răspîndit dintre lantanide, este mult mai răspîndit pe scoarţa pămîntului decît cuprul, iar taliul, care este cea mai rară lantanidă, este de 4 ori mai răspîndit decît argintul.
Pentru extracţia pămînturilor rare se folosesc următoarele minerale:

— monazita, care este un octofosfat al lantanidelor şi al toriului şi care se găseşte în granituri, gnaisuri şi roci pegmatitice;

— bastmezita, care este un fluorocarbonat al lantanidelor. De asemenea, printre celelalte minerale care conţin lantanide figurează gadolinita, euxenitul şi xenotimul, care conţin în principal itriu şi celelalte elemente din grupa acestuia (samariu, europiu, gadoliniu, terbiu, disprosiu, holmiu, erbiu etc.).

Prima utilizare a lantanidelor trebuie legată de anul 1885, cînd Auer a făcut sita cu 99% oxid de toriu şi 11% oxid de ceriu pentru lămpile cu gaze destinate iluminării. Monazita a fost apoi folosită la fabricarea pietrelor de brichete.
Separarea lantanidelor din minereuri şi în special din monazită este un procedeu care se desfăşoară în mai multe faze:

— Măcinarea minereurilor.

— Atacul minereurilor măcinate cu hidroxid de sodiu în autoclave, cu formare de fosfat trisodic şi hidroxizi de lantanide, care se precipită. Fosfatul trisodic din soluţie, după filtrarea acesteia, este concentrat şi cristalizat. Hidroxizii de lantanide, după ce sînt separaţi prin filtrare, pot fi trataţi pe două căi, şi anume:

prin atac cu acid clorhidric, cu formarea de cloruri de lantanide care prin electroliză duc la prepararea unui amestec de lantanide ce se foloseşte ca atare;

prin tratare cu acid azotic pentru separarea fiecărui metal în parte.

Procesul de finisare, care constă din precipitări şi calcinări.
În faza de separare apar două etape, şi anume:

separarea lantanidelor de nelantanide şi, în special, de anumite elemente radioactive;

separarea elementelor din grupa ceriului de cele din grupa itriului.

Prima etapă de separare nu ridică probleme deosebite; totuşi, trebuie menţionată exigenţa acestei etape, la care oxidul de fier în cel de itriu nu este permis decît în concentraţii de părţi la milion sau oxidul de calciu şi bioxidul de siliciu în oxidul de lantan care de asemenea nu sînt permise în concentraţii mai mari.
Separarea elementelor radioactive constituie, de asemenea, o problemă, întrucît unele dintre acestea sînt bivalente (radiul), altele trivalente (actiniul) şi altele tetravalente (toriul) şi în timp ce elementele bivalente şi tetravalente sînt uşor de separat, actiniul manifestă tendinţa de a trece mai departe cu lantanidele, astfel că eliminarea lui trebuie neapărat făcută atunci cînd minereurile supuse prelucrării îl conţin.
În ceea ce priveşte separarea lantanidelor, pînă acum un deceniu majoritatea instalaţiilor foloseau procedee de cristalizare fracţionată. În ultimii ani, la Uzina de la Rochelle aparţinînd grupului Rhône-Poulenc, cristalizarea fracţionată a fost înlocuită cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni, dar şi acest procedeu s-a dovedit neeconomic, fapt pentru care s-a trecut la extracţia lichid-lichid singura care s-a dovedit a fi eficientă.
La această uzină sînt în funcţiune peste 1 000 de trepte de separare bazate pe principiul amestecător-decantor, tehnologie care prezintă avantajul că permite oprirea instalaţiei fără să se perturbe stările de echilibru al diferitelor faze.
Ca solvenţi se folosesc compuşi organofosforici, amine, acizi carboxilici etc.
Procesul de separare este urmărit în bateriile de extracţie cu ajutorul unor analizoare continue, care permit reglarea automată a debitelor.
Din uzină rezultă următoarele produse:

— oxid de itriu şi de europiu destinat luminoforilor roşii pentru posturile de televiziune;

— oxid de gadoliniu şi samariu;

— compuşi ai praseodimului, lantanului şi neodimului;

— oxid de ceriu pentru şlefuirea sticlei.

Din 5000 t total oxizi de lantanide bruţi rezultă următoarele cantităţi de oxizi puri din grupa itriului (t):

— samariu	115
— europiu	3,5
— gadoliniu	85
— terbiu	8
— disprosiu	26
— holmiu	4,5
— erbiu	6,5
— tuliu	0,65
— iterbiu	3
— luteţiu	0,2
— itriu	100

Principalele utilizări ale lantanidelor sînt următoarele:

— oxidul de itriu şi de europiu — pentru televiziunea în culori şi pentru lămpi cu vapori de mercur;

— oxidul de gadoliniu, de lantan şi de iterbiu — pentru fabricarea de luminofori pentru raze X şi tuburi fluorescente cu vapori de mercur, de joasă presiune, iar oxidul de samariu — pentru magneţi permanenţi;

— oxidul de lantan, de ceriu, de neodim şi de toriu — ca aditivi în industria sticlei;

— oxidul de praseodim şi de ceriu — ca pigmenţi ceramici. Oxizii şi oxisulfurile de itriu activate cu europiu sînt folosiţi pentru producerea componentei roşii în sistemul tricromatic al televizoarelor în culori. Vanadaţii de itriu activaţi cu europiu sînt folosiţi pentru corectarea emisiunilor luminoase ale lămpilor cu vapori de mercur de presiuni ridicate.
Se apreciază că consumul mondial de oxid de itriu pentru luminiscenţă atinge 140 t/an, iar cel de oxid de europiu — 10 t/an.
Oxidul de itriu este utilizat, de asemenea, la fabricarea unor ferite folosite la foarte înalte frecvenţe. Un domeniu de largă utilizare în perspectivă îl reprezintă magneţii permanenţi de tip lantanide-cobalt, datorită performanţelor superioare pe care le au. Se preconizează ca aceşti magneţi să fie folosiţi la miniaturizarea motoarelor destinate industriei de ceasuri. De asemenea, se prevede utilizarea lor la motoare liniare pentru tracţiunea vehiculelor.
Întrebuinţarea oxidului de ceriu la polisarea lentilelor de ochelari a permis reducerea duratei de şlefuire de la 15 min la un singur minut.
Oxidul de lantan măreşte indicele de refracţie al sticlei şi micşorează indicele de dispersie. Din aceste motive, sticlele conţinînd pînă la 50% oxid de lantan sînt folosite la fabricarea obiectivelor pentru aparatele fotografice şi cinematografice. Oxidul de ceriu introdus în sticlă absoarbe puternic radiaţiile ultraviolete, şi de aceea se întrebuinţează la fabricarea lentilelor pentru lunete. De asemenea, oxidul de ceriu se foloseşte ca agent de stabilizare al sticlei supusă unor radiaţii cu energii înalte, ca sticle pentru protecţia nucleară, conuri pentru tuburile de televiziune etc.
Pentru opacifierea emailurilor în industria ceramică se utilizează oxidul de ceriu. Oxidul de praseodim se foloseşte ca pigment galben.
Lantanidele intervin, de asemenea, în fabricaţia unor produse ceramice speciale, şi anume:

— ceramici refractare — pe bază de zirconiu stabilizat cu oxizi de lantanide;

— ceramici conductive — pe bază de cobaltite de praseodim şi cromite de lantan;

— ceramici dielectrice — pe bază de titanaţi de bariu în amestec cu oxid de lantan;

— pietrele de brichetă sînt alcătuite dintr-un aliaj conţinînd 25% fier şi 75% lantanide din grupa ceriului;

— amestecul de lantanide din grupa ceriului este folosit la purificarea anumitor oţeluri destinate conductelor, datorită marii afinităţi a lantanidelor pentru metaloizi, ca: oxigen, azot, fosfor etc;

— lantanidele se folosesc sub formă de site moleculare, drept catalizator de cracare a produselor petroliere şi se preconizează folosirea lor drept catalizatori de postcombustie la automobile;

— în energia nucleară, oxidul de gadoliniu este utilizat sub formă de bare de control în reactoare, datorită faptului că este elementul care deţine cea mai mare capacitate de captare a neutronilor;

— aliajele de tip $LaNi_5$ pot forma hidruri care permit stocarea unor mari cantităţi de hidrogen sub o presiune de numai cîteva atmosfere. Aceste aliaje se preconizează a fi folosite în fabricarea acumulatorilor;

— electroliții binari solizi de tipul ZrO_2—Y_2O_3 servesc la confecționarea analizoarelor de oxigen, întrucît sensibilitatea lor la oxigen ajunge la 10 p.p.m.

Fabricația cloratului de sodiu prin oxidarea anodică a clorului

Folosirea de anozi metalici acoperiți cu titan în electroliza soluției de clorură de sodiu a permis extinderea acestei utilizări și la fabricarea cloratului de sodiu. În procedeul Ugine-Kuhlmann, saramura purificată este introdusă în celule de electroliză în serie, electrolitul evacuat dintr-o celulă fiind introdus în următoarea, pînă cînd se obține concentrația dorită de clorat de sodiu, și apoi este trimisă la instalația de cristalizare, care funcționează sub vid. Procedeul descris permite realizarea unei tone de clorat de sodiu cu un consum de numai 5 100 kWh. De asemenea, folosirea anozilor de titan a dus la scăderea conținutului în oxigen a hidrogenului degajat la catod de la 6 la 2% vol., ceea ce face posibilă valorificarea hidrogenului tehnic ca atare.

Anozii de titan au o durată de utilizare de minimum 6 ani, durata reală fiind condiționată de gradul de purificare a saramurii.

Consumul de sare pe tona de clorat de sodiu este de 560 kg. Compoziția saramurii care rezultă după separarea cloratului de sodiu este următoarea:

— clorit de sodiu 350—631 g/l
— clorură de sodiu 180—120 g/l

Un nou procedeu de hidropiroliză a hidrocarburilor

Grupul francez CECA a pus la punct, în fază de laborator, un procedeu original de cracare a hidrocarburilor pentru obținerea olefinelor, care se caracterizează prin aceea că decurge sub presiune, în prezența hidrogenului.

Noul procedeu se deosebește de cele de hidropiroliză cunoscute prin absența catalizatorului, folosirea unor temperaturi ridicate, a unui timp scurt de staționare în reactor și a unor presiuni de lucru ce nu depășesc 40 at.

Datorită temperaturilor de hidropiroliză ridicate (800—900 °C), intensitatea cracării este foarte puternică. Datorită, pe de altă parte, duratei de staționare în reactor foarte reduse, de obicei sub 0,1 s, apare tendința de formare a unor produși intermediari nesaturați. Îmbinarea acestor două tendințe contrarii sub presiunea hidrogenului favorizează formarea directă de olefine, cu randamente bune, și în principal de etilenă. Hidrogenul, pe de o parte participă direct la inițierea reacției de descompunere a hidrocarburilor mari, iar pe de altă parte nu permite formarea de produse grele, reducînd astfel tendința de formare a cocsului.

Prin participarea la reacție, hidrogenul introdus suplimentar completează necesarul de hidrogen al fracțiunilor grele pentru a asigura raportul dintre carbon și hidrogen al olefinelor.

Datorită exotermicității reacțiilor de hidrogenare, se asigură mai ușor obținerea de temperaturi ridicate, necesare pirolizei.

Pe baza datelor de laborator obținute, se construiește o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 1000 t/an etilenă, pe baza căreia se preconizează realizarea de instalații industriale.

Un procedeu de valorificare a propilenei prin dimerizare

Institutul francez de petrol a pus la punct un procedeu pentru obținerea de fracțiuni lichide, denumite dimersol, prin codimerizarea sau dimerizarea selectivă a fracțiunilor C_3 sau C_4 rezultate de la cracarea catalitică.

În cazul dimerizării propilenei se obține așa-numitul dimersol pentru benzină, care este o olefină C_6 ce servește ca adaos de benzine pentru îmbunătățirea indicelui octanic al acesteia.

Prin dimerizarea fracțiunilor C_4 sau a codimerizării fracțiunilor C_3 cu C_4 se obtin olefine C_6—C_8, care pot fi folosite fie ca solvenți, fie ca materii prime în oxosinteză.

Procedeul IFP se caracterizează printr-o reacție în fază lichidă, la presiune joasă și la temperatura mediului ambiant, în prezență de catalizatori solubili.

Catalizatorii sînt injectați continuu în reactor și sînt distruși la ieșirea din reactor prin adiția de amoniac și apă. Reglarea temperaturii și a omogenității masei de reacție se realizează printr-un sistem de reflux continuu.

Pentru o instalație de dimersol pentru benzină, care prelucrează 50 000 t/an gaze bogate în propilenă, rezultă următoarele produse și consumuri:

	Propilenă din cracare catalitică	Propilenă din cracare cu vapori
Conținutul în propilenă, %	71	92,5
Cantitatea de benzină rezultată	32 400	42 300
Compoziția benzinei:		
— izohexene, %	85	
— nonene, %	11	
— fracțiuni grele, %	4	
Densitate	0,686	
Indice octanic	97	
Utilități:		
— energie electrică, kWh/h	35	40
— apă tehnologică, m³/h	1,95	2,65
— abur, t/h	1,25	1,12
— apă de răcire, m³/h	125	149
— amoniac, franci/h	2	2
— catalizator, franci/h	35,5	33,5

Pe baza datelor obținute se construiește o instalație industrială menită să suplimenteze fracțiunile nepoluante din compoziția benzinelor, cu atît mai mult cu cît tetraetilplumbul a început să fie interzis în numeroase țări.

· cooperare - dezvoltare

Societatea Sirycon a semnat un contract cu Commonwealth Smelting privind proiectarea și livrarea de echipament pentru o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate zilnică de 720 t. Aceasta va fi amplasată la Avonmouth, Anglia, în cadrul complexului cu cel mai mare furnal de zinc din lume, care produce anual 95 000 t zinc. Caracteristica instalației o constituie răcitorul de acid, care este primul de acest fel montat într-o fabrică de acid sulfuric din Anglia. Acesta este un schimbător de căldură tubular, construit din oțel inoxidabil protejat anodic pentru a elimina coroziunea provocată de acidul care se recirculă.

★

Firma Krebs construiește în Uniunea Sovietică, pe baza unui contract semnat cu aceasta, o fabrică de acid fosforic de cale umedă, cu o capacitate zilnică de 500 t P_2O_5. Investițiile se ridică la circa 20 mil. dolari.

★

În cadrul acordului de colaborare dintre Anglia și Uniunea Sovietică, societățile Davy Powergas și Klockner INA au semnat un contract în valoare de 250 mil. dolari cu Tehmașimport privind construirea în U.R.S.S. a două mari fabrici de metanol. Acestea vor produce zilnic cîte 2 500 t fiecare și vor lucra după procedeul ICI de presiune joasă, fiind printre cele mai mari din lume. O fabrică va fi amplasată la Tomsk în Siberia, iar

cealaltă la Gubaha, în Urali. Darea în funcţiune va avea loc în 1981.

★

La Hull, Anglia, societatea BP Chemicals a terminat lucrările de extindere a capacităţii de producţie la instalaţia de acetat de etil, care a costat 1 mil. lire. În acest fel, producţia de acetat de etil şi izopropil va depăşi 44 000 t/an. Aceasta este cea de-a patra dezvoltare şi perfecţionare realizată pe această platformă şi este proiectată special pentru a produce esteri C_4.

★

Societăţile Lurgi şi Zimmer construiesc în comun în R. P. Chineză un mare complex pentru fabricarea fibrelor poliesterice, care urmează a fi amplasat în zona Pekinului. Acesta va costa 22—23 mil. lire sterline şi se va realiza în 42 luni.
Firma Lurgi răspunde de realizarea instalaţiei de acid tereftalic cu o capacitate anuală de 36 000 t, care va lucra după procedeul Amoco, iar Zimmer va construi fabrica de fibre poliesterice de 40 000 t/an, care va aplica o tehnologie proprie.

★

Chemie Linz a dat în funcţiune la Linz, Austria, în anul 1977, o fabrică de uree cu o capacitate anuală de 152 000 t azot. Aceasta a fost proiectată şi construită de firma italiană Snamprogetti. Odată atinşi parametrii proiectaţi, vechea instalaţie de 60 000 t N/an, a cărei producţie a început în 1956, va fi dezafectată.

★

În Anglia, la Seal Sands — Tesside, va intra în producţie, în acest an o fabrică de acrilonitril cu o capacitate anuală de 190 000 t aparţinînd societăţii Monsanto. În acest mod în Anglia capacitatea totală de producţie a firmei amintite va ajunge la 310 000 t/an. Fabrica s-a realizat pe baza unui contract semnat cu Badger şi Lummus şi va lucra după tehnologia niponă Sohio.

★

La Huelva — Spania, este în curs de montaj o fabrică de îngrăşăminte complexe, care va aparţine societăţii Union Explosivos Rio Tinto (ERT). Producţia, la nivel de 250 000 t/an, se bazează pe fosfat monoamoniacal, uree şi clorură de potasiu.
Pentru asigurarea protecţiei mediului înconjurător, se vor cheltui 370 mil. pesetas.
E R T are în funcţiune încă trei instalaţii industriale amplasate la Luchana, Sevillia şi la Felguera, totalizînd o producţie de 385 000 t/an.

★

Uniunea Sovietică a planificat construirea a patru mari fabrici de ulei de tal, fiecare cu o capacitate anuală de 50 000 t. Construirea acestor instalaţii este în strînsă legătură cu dezvoltarea producţiei de celuloză şi hîrtie în actualul plan cincinal, uleiul de tal fiind un subprodus în aceste fabricaţii, care apoi se prelucrează în acizi graşi şi răşini.
Contractorul principal va fi, probabil, societatea Luwa, care a construit recent fabrica de la Bergvik — Suedia.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1980.

★

În Quatar, la Umm Said, se realizează, pe baza unui contract semnat cu Coppee-Rust, o fabrică de polietilenă de presiune joasă cu o capacitate anuală de 140 000 t pe o singură linie de fabricaţie. Aceasta va lucra după tehnologia Ethylene Plastique şi va costa 80 mil. dolari.
Coppee-Rust răspunde de proiectare, inginerie, livrare de echipament, construcţie-montaj şi darea în funcţiune.
Materia primă necesară va fi asigurată de o instalaţie de cracare a etilenei cu o capacitate anuală de 280 000 t.

În cadrul programului de dezvoltare a fabricării oxoalcoolilor pe platforma de la Baton Rouge, societatea Arthur Mc. Kee construieşte, pe baza unui contract semnat cu Exxon Chemical US, o instalaţie de oxidare parţială, care va lucra după tehnologia Shell. Aceasta prevede gazeificarea hidrocarburilor lichide la hidrogen şi monooxid de carbon, ambele gaze necesare la sinteza oxoalcoolilor.

★

În cadrul complexului de la Porsgrunn, Norvegia, aparţinînd societăţii Norsk Hydro, urmează să intre curînd în funcţiune o instalaţie care va lucra după un procedeu nou, ce permite obţinerea directă a clorurii de magneziu anhidre, precum şi a unor cantităţi mari de clor, ca subprodus. Acesta din urmă va fi utilizat integral pe platformele petrochimice de la Rafnes şi Mongstad, pentru fabricarea clorurii de vinil, respectiv a dicloretilenei.
Noua instalaţie va avea o capacitate anuală de 65 000 t clorură de magneziu anhidră, care la rîndul ei va da 15 000 t magneziu metal şi, respectiv, 40 000 t clor.

★

În Anglia, pe platforma de îngrăşăminte complexe de la Billingham, societatea Uhde construieşte pentru divizia agricolă a firmei ICI o fabrică de acid azotic cu o capacitate anuală de 250 000 t, ca acid de 60%. Instalaţia va lucra după procedeul de presiune medie, care include şi o treaptă de absorbţie alcalină. În acest mod, gazele reziduale sînt complet incolore, ca urmare a unui conţinut scăzut de NO_2.

★

În cadrul complexului de la Verdigris — Olka, societatea Kellogg construieşte pentru Agrico Chemical o fabrică de îngrăşăminte lichide uree — azotat de amoniu, cu o capacitate zilnică de 1 800 t, şi alta de acid azotic, de 630 t/zi, care vor intra în funcţiune în anul 1979.
O unitate similară, construită tot de Kellogg, produce încă din anul 1975.
Amoniacul, materia primă, se găseşte pe platformă, fiind fabricat într-o instalaţie de 1150 t/zi, care a fost dată în funcţiune la începutul anului 1977.

★

Societatea iugoslavă Ina Petrokemija a semnat un contract cu firma Davy Powergas pentru construirea, pe platforma de la Kutina, a unei instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 450 t/zi şi a uneia de fosfat monoamoniacal granulat, de 1000 t/zi. Valoarea contractului este de 35 mil. lire sterline şi va fi garantat de E.C.G.D.
Tot aici Kellogg montează o fabrică de amoniac de 1 360 t/zi şi alta de uree, de 1 500 t/zi.
Întregul complex urmează să intre în funcţiune în anul 1981.

★

Două societăţi franceze Heurtey Ind. şi Uhde-France au semnat un contract în valoare de 230 mil. dolari cu firma marocană Office Cherifien des Phosphates (OCP) privind construirea «la cheie» a trei fabrici de acid fosforic, avînd fiecare o capacitate de 165 000 t P_2O_5/an şi trei fabrici de acid sulfuric, de 578 000 t/ an fiecare.
Acestea constituie etapa a doua de dezvoltare a Combinatului de îngrăşăminte complexe de la Safi.
Instalaţiile de acid sulfuric vor lucra după tehnologia Monsanto, iar cele de acid fosforic după procedeul Nissan.
Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1980.
Pe aceeaşi platformă, denumită Maroc — Phosphore I (Safi I), se produc deja 495 000 t/an acid fosforic şi 396 000 t/an fosfat monoamoniacal.
Toate aceste fabrici au fost realizate tot de Uhde.

* * *

S. GUTCHO: Waste treatment with polyelectrolytes and other flocculants. **Tratarea reziduurilor cu polielectroliţi şi alţi floculanţi.** Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, S.U.A., 1977, 274 pag.

În ultimii ani, problemele legate de combaterea poluării mediului înconjurător şi în special a apelor au căpătat o importanţă majoră. Dezvoltarea aglomerărilor urbane şi industriale reclamă un mare consum de apă; recircularea apelor reziduale sau deversarea lor este posibilă după ce acestea au fost aduse la un nivel acceptabil de puritate. Procesele tipice de prelucrare a apelor menajere şi industriale includ operaţii de decantare, degradare biologică, filtrare etc. Floculanţii reprezintă substanţe care accelerează aglomerarea particulelor coloidale şi depunerea suspensiilor de particule solide. Printre agenţii floculanţi, o tot mai largă răspîndire au dobîndit-o polielectroliţii. Aceste substanţe sînt polimeri cu masă moleculară mare, deseori peste 1 milion, solubili în apă şi care pot fi clasificaţi ca polielectroliţi anionici, cationici şi neionici; aceştia din urmă nu formează ioni în mediu apos, dar posedă totuşi proprietăţile caracteristice ale polielectroliţilor. Utilizarea polimerilor organici polielectroliţi este legată de o serie de avantaje ca lipsa de toxicitate, eficienţa în concentraţii mici într-un larg domeniu de *p*H, uşurinţa de a incinera noroiurile rezultate după sedimentare etc. În volumul de faţă sînt recenzate 146 brevete înregistrate în S.U.A după anul 1962 şi care se referă la sinteza polielectroliţilor şi aplicarea lor la tratarea apelor industriale; în funcţie de problematica expusă, această colecţie de brevete este împărţită în 9 capitole. În primul capitol, consacrat metodelor generale de limpezire a apei, sînt descrişi polielectroliţi de toate cele trei tipuri. Dintre soluţiile propuse, am reţinut în afara utilizării poliacrilamidei (ca atare, împreună cu sulfat de aluminiu, copolimeri de acrilamidă etc.) sau a unor produşi naturali (argile fosfatice) şi alte reţete mai noi. Astfel, pornindu-se de la o polibutadienă cu un conţinut ridicat de unităţi structurale provenite prin adiţie 1—2, se realizează adiţia de acid bromhidric în condiţii peroxidice (anti-Markovnikov), reacţie urmată de cuplarea cu trimetilamină; aceşti polimeri înalt-moleculari ce conţin grupuri cuaternare de amoniu, devin solubili în apă şi sînt deosebit de eficienţi în decantarea rapidă a suspensiilor.

Tratarea deşeurilor este desigur o problemă mai complicată decît limpezirea apei. Capitolul al doilea descrie metode cu caracter general, apelînd în special la derivaţi de acrilamidă. În multe brevete se descriu variante de modificare a unităţilor structurale de acrilamidă (din homopolimer sau din copolimeri binari şi ternari) prin reacţia cu dimetilamină şi formaldehidă; în acest mod se obţin unităţi structurale de dimetilaminometilacrilamidă cationic active.

Alegerea polielectrolitului care determină sedimentarea este condiţionată şi de natura fizică şi chimică a suspensiei. Acesta este motivul pentru care în următoarele capitole, sînt prezentate metode de tratare specifice unor anumite domenii de activitate industrială; sînt examinate pe rînd problemele ridicate de prelucrarea apelor reziduale rezultate în procesele de flotaţie a minereurilor şi în industria petrolieră (capitolul 3), la fabricile de celuloză şi hîrtie (capitolul 4). Principalele preocupări în acest sens se referă la noroaiele de minereu de fier, suspensiile de argile, minereul de sulfură de cupru, emulsiile de petrol, noroaiele roşii de la prelucrarea bauxitei, suspensiile de praf de cărbune, apele deversate de fabricile de celuloză din lemn.

Următoarea grupare de date se referă la metode de purificare a siropurilor concentrate de zahăr. Impurităţile (fie din trestia de zahăr, fie din sfeclă) pot fi rapid sedimentate în prezenţa unor copolimeri ai acrilamidei. Procese foarte diverse au fost incluse în cel de al şaselea capitol; dintre acestea, ni se pare interesantă utilizarea copolimerilor izobutilenă-anhidridă maleică sau stiren-anhidridă maleică pentru separarea virusurilor din medii proteice nevirale (medii de cultură), etapă importantă în prepararea de vaccinuri.

Descrierea sintezelor altor polielectroliţi (capitolul 7) este urmată de prezentarea altor agenţi de coagulare. Astfel, acizii fosfonici conţinînd heterocicluri cu azot prezintă o mare eficacitate chiar în concentraţii mici; produsul obţinut prin reacţia imidazolinei cu acid fosforos şi formaldehidă în prezenţa acidului clorhidric determină sedimentarea particulelor unei suspensii diluate de FeS (25 p.p.m.) în condiţiile în care concentraţia agentului de floculare nu depă şeşte 4 p.p.m. Menţionăm de asemenea precipitarea practic completă a cationilor metalici (cu excepţia celor alcalini) în prezenţa *n*-acilamino-acizilor, precipitarea unor cationi (Cu, Cd, Pb, Hg) cu mercaptotriazine, purificarea apelor rezultate de la polimerizările în emulsie cu ajutorul aminelor etc.

Ultimul capitol al volumului este consacrat procedeelor şi aparatelor folosite în tratarea apelor reziduale. După aplicarea agenţilor de coagulare, polielectroliţi sau nu, separarea suspensiilor are loc în sisteme de decantare, filtre sau centrifuge filtrante. În afara acestor procedee „clasice", brevete recente aduc în atenţie idei noi, ca, de pildă:

— electroliza apei şi trecerea unui curent de apă reziduală prin zona de electroliză; bulele de oxigen şi hidrogen formate constituie nuclee de coagulare a suspensiei;

— introducerea de aer sub presiune în apa reziduală în care s-au format ioni metalici ca urmare a unor procese de electrod; amestecul este trimis printr-un ventil de destindere în vasul de coagulare, unde bulele de aer antrenează către suprafaţă particulele coagulate de către ionii metalici (solid de mică densitate);

— de asemenea, se descriu noi sisteme de decantoare, fie mai eficiente, fie mai economicoase.

Cartea se încheie cu un index al numerelor brevetelor prezentate, un altul de autori şi un al treilea al companiilor titulare.

Avînd în vedere importanţa deosebită pe care o prezintă epurarea apelor reziduale, volumul de faţă prezintă un real interes pentru un cerc foarte larg de specialişti din industria chimică, a petrolului, metalurgică, textilă, alimentară etc., constituind o sursă accesibilă de informaţii în privinţa noutăţilor din acest domeniu.

D. S. VASILESCU

H. T. DRISCOLL; Filter Aids and Materials—Technology and Applications. **Adjuvanţi şi materiale de filtrare. Tehnologie şi aplicaţii.** Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, 1977, 307 pag.

Noul volum (al 86-lea) din seria de monografii editate de Noyes Data Corporation recenzează un număr de 108 brevete înregistrate în S.U.A. după anul 1970. Toate brevetele prezentate sînt

legate într-un fel sau altul de procesul de filtrare, deşi unele dintre acestea se referă la aplicaţii cu totul particulare; ca şi în lucrările anterioare, brevetele sînt grupate în funcţie de tematică. Deoarece brevetele prezentate sînt recente, referirile la materialele clasice de filtrare lipsesc, fiind propuse doar soluţii noi. Astfel, din primul capitol dedicat straturilor filtrante s-a reţinut utilizarea granulelor din policlorură de vinil, polivinilpirolidonă reticulată, amestec de praf de cărbune şi coji de nucă etc. Al doilea capitol descrie materialele de filtre cu structură fibroasă, cu destinaţii speciale, ca de pildă cele din poliamide aromatice sau din fibră de sticlă.

Productivitatea unei operaţii de filtrare depinde de mărimea suprafeţei filtrante, care la rîndul ei variază în funcţie de tipul constructiv al filtrului. În acest sens, capitolul 3 prezintă noi tipuri de filtru-lumînare şi filtru-presă; deosebit de ingenios este sistemul cu două rame mobile. Capitolul următor prezintă unii adjuvanţi de filtrare, materiale ce îmbunătăţesc trecerea lichidului prin stratul filtrant format din suspensiile depuse. Cu adevărat interesante sînt brevetele cuprinse în capitolele 5—9, care descriu materiale şi dispozitive de filtrare cu utilizări speciale. Astfel, pentru filtrarea aluminiului topit se utilizează diverse mase ceramice refractare. Pentru formarea unei structuri poroase un brevet propune, de pildă, amestecarea pastei ceramice cu o spumă poliuretanică; după formare şi uscare, are loc arderea polimerului organic, rămînînd o « spumă» ceramică. Pentru reţinerea bacteriilor sînt necesare filtre ultrafine. Astfel, se descriu filtre microporoase formate din silicagel liat cu un polimer organic şi cu dimensiuni ale porilor de sub un micron, filtre (pentru apă potabilă) ce conţin substanţe bactericide, filtre pentru purificarea sîngelui înainte de efectuarea unei transfuzii, filtre impregnate cu geluri ce reţin viruşii etc. În privinţa filtrării gazelor (capitolul 7), soluţiile propuse pot fi apreciate ca perfecţionări ale unor metode existente (microcicloane, diverse tipuri de înpîsliturі etc.). Următorul capitol este, de asemenea, strict specializat, descriindu-se metode pentru prepararea de suporturi folosite în cromatografia pe gel permeabil, cromatografia în strat subţire ş.a.m.d. În ultima parte a volumului se prezintă metode de filtrare a polimerilor topiţi (proces deosebit de important ce precede filarea uscată a poliamidelor şi poliesterilor), precum şi diverse alte aplicaţii ce nu se încadrează în tematica capitolelor anterioare.

Abordînd o problematică diversă, ce depăşeşte hotarele tehnologiei chimice, această colecţie de brevete asupra proceselor de filtrare poate fi folositoare tuturor celor care lucrează în cadrul unor tehnologii ce includ operaţii de filtrare; credem că un merit al acestui volum este includerea unor domenii moderne, ca: prepararea suporturilor cromatografice şi a filtrelor ultrafine, domenii în care sînt de prevăzut progrese importante.

D. S. VASILESCU

R. J. PETERSON: Hydrogenation Catalysts. **Catalizatori de hidrogenare.** Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, S.U.A. 1977, 324 pag.

Această carte cuprinde informaţii bazate pe brevetele privind hidrogenarea catalitică şi metodele cele mai convenabile de hidrogenare a compuşilor chimici, apărute în S.U.A. după anul 1970. Multe dintre acestea se referă la tehnologii cunoscute, altele constituie extinderea unora mai vechi.

Primele două capitole se referă la modul de preparare a catalizatorilor, următoarele şase, la procesul de hidrogenare a petrolului sau a derivaţilor săi, iar capitolele finale se ocupă de reducerea unor compuşi, ca: polimeri, nitrili, nitrocompuşi, compuşi cu grupe care conţin oxigen etc.

În cazul hidrogenării olefinelor care au forma saturată optic-activă este prezentat un catalizator care dă naştere unor produşi finali optic-activi, uşor separabili din amestecul de reacţie. Un alt exemplu interesant este şi acela al reducerii nitrobenzenului la anilină, reacţia avînd loc în prezenţa unui catalizator de cupru iradiat.

Se menţionează, de asemenea, o nouă metodă de hidrogenare a cărbunelui, folosindu-se un catalizator avînd la bază molibdat de Ni—Ru—Al—Co. Pentru aceasta, într-un reactor special se introduce cărbune, după reacţie rezultînd un amestec de hidrocarburi.

Sînt trecuţi, totodată, în revistă catalizatorii specifici şi altor tipuri de hidrogenare.

Activitatea catalizatorului de tip nickel Raney este studiată cu deosebit interes, fiind menţionate noi metode de mărire a eficienţei catalizatorului, o instalaţie în flux continuu de preparare a acestui important catalizator, precum şi un aparat pentru determinarea activităţii catalizatorului.

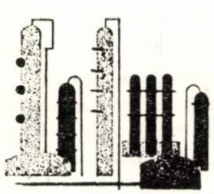
Există unele metode originale de reactivare a catalizatorului de nickel Raney otrăvit, cum ar fi cea folosită în cazul catalizatorului utilizat la polimerii peroxidorganici.

Alţi catalizatori clasici de hidrogenare, cum ar fi paladiu/cărbune, sînt preparaţi după reţete care dau ca produs final un catalizator foarte activ.

Concomitent se face caracterizarea suporturilor de catalizatori, din care se pot trage unele concluzii. Multe din aceste brevete au o largă aplicativitate în practică.

Din consultarea acestei cărţi se pot obţine informaţii asupra a tot ceea ce este nou în hidrogenarea catalitică, privind metode şi procese, existînd astfel posibilitatea dezvoltării de noi direcţii de cercetare şi aplicare la scară industrială cu mijloace economice eficace şi simple. Lucrarea este necesară atît celor ce lucrează în laboratoare, cît şi în industrie.

N. RĂDULESCU-DOBROGEA



documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Capacităţi calorice ale soluţiilor de acizi glutaric şi malonic. Este cunoscut faptul că cunoaşterea capacităţilor calorice ale unei soluţii este de deosebită importanţă întrucît contribuie la caracterizarea solutului, în special pentru soluţii care conţin grupe hidrofobe şi hidrofile. Autorii au studiat capacităţile calorice specifice ale unor soluţii apoase de acizi glutaric şi malonic, la 30°C, folosind drept aparatură un calorimetru construit în laborator format dintr-un vas Dewar şi un termometru Beckmann. Pentru stabilirea gradientului de temperatură între soluţia din vasul Dewar şi mantaua de aer exterioară au fost adoptate tehnici speciale. Au fost calculate capacităţile calorice molare parţiale la diluţie infinită precum şi contribuţiile grupelor $—CH_2$ şi —COOH la aceste capacităţi. Se arată relaţia dintre capacităţile calorice molare aparente şi concentraţiile soluţiilor.

Kawaizumi, F., Noguchi, T. şi Miyahara, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 7, iul. 1977, p. 1687—1689.

Spectroscopie de vibraţie la presiuni foarte mari. 16. Studiul spectrelor Raman şi de IR ale bromurii mercurice. Toate cele patru faze solide I, II, III şi IV ale $HgBr_2$ au fost caracterizate prin spectroscopie Raman şi IR în condiţii hidrostatice sau aproape hidrostatice, într-o celulă cu nicovală de diamant. Structurile celor trei faze de înaltă presiune se discută pe baza datelor spectrale, ajungîndu-se la următoarele concluzii: IV are probabil structura CdI_2 sau un politip al acesteia; III pare să aibă o structură moleculară monoclinică (probabil unică) cu grupa de factor C_{2h}; structura fazei II este strîns înrudită cu a fazei I, dar nu poate fi dedusă din datele disponibile la ora actuală. Natura tranziţiilor I—IV în $HgCl_4$ şi ale tranziţiilor I—II în $HgBr_2$ diferă.

Adams, D. A. şi Appleby, R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 16, 1977, p. 1535—1539.

Studiul structurii moleculare a combinaţiilor aromatice trimetilsilil-substituite. I. Studiul cuantochimic al spectrelor RES ale radicalilor, anionici organosilicici. În cursul studierii structurii moleculare a combinaţiilor aromatice trimetilsililsubstituite, parametrii heteroatomului de siliciu au fost stabiliţi, luîndu-se în consideraţie constantele de cuplare RES ale radicalilor anionici din literatură. Parametrii elaboraţi în cadrul metodei HMO—McLachlan au fost următorii:

$$A\ h_{Si} = -1{,}5;\ k_{CSi} = 0{,}574;\ \lambda = 0{,}35$$

$$B\ h_{Si} = -1{,}8;\ k_{CSi} = 0{,}665;\ \lambda = 0{,}40$$

Examinînd relaţia dintre constantele de cuplare ale ^{29}Si, precum şi ale protonilor de sililmetil şi rezultatele corespunzătoare ale calculelor cuantochimice, s-a stabilit că, constantele de cuplare ale ambilor pot fi exprimate prin ecuaţii cu doi parametri, ca funcţii ale densităţii de spin a atomului de Si, respectiv de C substituit. Peste o valoare limită (3,0 G), constanta de cuplare a ^{29}Si poate fi aproximată printr-o ecuaţie de tip McConnell. În posesia rezultatelor lor de calcul, în bună concordanţă cu cele experimentale, autorii au estimat şi simulat spectrele RES nestudiate pînă acum ale unor radicali anionici de antracen şi fenantren trimetilsililsubstituiţi. În cazul compuşilor fenantrenici cu simetrie scăzută, s-a scos în evidenţă necesitatea estimării cuantochimice.

Réffy, I. şi Karger-Kocsis, I., Magyar Kémiai Folyóirat, 83, nr. 9, sept. 1977, p. 410—419

Studiul structurii moleculare a combinaţiilor aromatice trimetilsilil-substituite, II. Studiul radicalilor anionici organosilicici obţinuţi pe cale electrochimică. Studiul radicalilor anionici prezintă un mare interes, datorită capacităţii de transfer de electroni, respectiv de capturare de protoni a acestor combinaţii. Autorii au examinat prin polarografie în curent continuu numeroşi derivaţi de benzen, naftalină, antracen şi fenantren trimetilsilil-substituiţi, precum şi combinaţiile lor carbonice analoge. S-a stabilit că, substituţia cu $—SiMe_3$ provoacă o deplasare pozitivă a valorilor potenţialelor de semiundă, în comparaţie cu analogul carbonic, respectiv cu combinaţia de bază nesubstituită. Acest fenomen este lesne de interpretat, presupunînd formarea unei interacţiuni d-π . Rezultatele experimentale concordă bine cu datele de potenţial de semiundă calculabile prin formula de regresie Streitwieser-Schwager. Analiza logaritmică a polarogramelor a arătat, că prima treaptă (formarea radicalului anionic) este reversibilă. Deplasarea în sens negativ a potenţialului de semiundă la înregistrările făcute în mediu apos, se datoreşte reducerii produşilor secundari cu electronoafinitatea mai mică, formaţi în procesul ireversibil. Procesul de protonizare a radicalilor anionici a fost estimat prin calcule cuantochimice efectuate pe baza modelului HMO.

Karger-Kocsis, J. şi Réffy, I., Magyar Kémiai Folyóirat, 83, nr. 9, sept. 1977, p. 420—426.

Efectul sărurilor anorganice asupra vitezei de mutarotaţie a glucozei. Mutarotaţia glucozei constă în modificarea rotaţiei fie a formei α, fie a formei ß; de exemplu la R(+)D-glucoză după dizolvare în apă, de la rotaţiile optice specifice iniţiale de +112° la forma α şi +19° la forma ß, se ajunge la o rotaţie specifică de echilibru de +52,7° în decurs de aproximativ trei ore (în funcţie de condiţiile ambiante). Este binecunoscut faptul că modificarea, *p*H-lui influenţează asupra vitezei de mutarotaţie a glucozei. S-a constatat însă, că şi adăugarea unor săruri de metale (de exemplu $FeCl_3$ şi $NiCl_2$) la o soluţie a formei α sau ß a glucozei afectează viteza ei de mutarotaţie, în timp ce adăugarea unui enantiomer al unui compus complex optic activ nu are efect asupra vitezei ei de mutarotaţie. Se propune un mecanism al catalizei mutarotaţiei glucozei prin ioni metalici.

Kirschner, S., Moraski, R. V. şi Drăgulescu, C., J. Indian Chem. Soc., 54, nr. 1—3, ian.-feb.-mart. 1977, p. 29—32.

Spectroscopia de vibraţii la presiuni foarte mari. 15. Studiul spectrelor Raman şi de IR ale clorurii mercurice. Se dau spectrele Raman la 295 şi 150 K şi spectrele IR la 295 K pentru $HgCl_2$ (fazele I, II şi IV) la presiuni hidrostatice de pînă la 30 kbar. Se descrie metoda ultramicroprobelor folosită, împreună cu celula de înaltă presiune cu nicovală de diamant. Diferenţele spectrale mici dintre fazele I şi IV se interpretează admiţînd o tranziţie de ordinul II cu reţinerea grupei spaţiale. Diferenţele spectrale profunde, care însoţesc tranziţia IV—II sînt explicate, postulînd că $HgCl_2$ (II) are structura cubică $CO_2(T_h^6)$. Se propun mecanisme pentru tranziţii.

Adams, D. M. şi Appleby, R., J. Chem., Soc., Dalton Trans. nr. 16, 1977, p. 1530—1535.

Influenţa dimensiunilor cristalelor şi a tipului legăturilor intercristaline asupra procesului de dizolvare anodică a cuprului fosforos în electroliţii de cuprare lucioasă. Prin metode potenţiodinamice, potenţiostatice şi galvanostatice s-a cercetat influenţa structurii cristaline a cuprului fosforos în procesul de dizolvare anodică a acestuia, în electroliţii acizi, folosiţi pentru obţinerea unor depuneri lucioase de cupru.

S-a stabilit că folosind anozi solubili din cupru fosforos, cu o dimensiune a cristalelor de 0,1—0,75 mm, se obţin depuneri cu o bună aderenţă, iar formarea de nămol este minimă.

Roşkov, S., Vucikov, I. şi Raicevski, G., Bulg. Acad. Nauk, Izv. Him., 10, nr. 2, 1977, p. 264—276.

Studii cu privire la interacţiunea cloranilului excitat cu acrilonitril, metacrilat de metil şi stiren folosind fotoliza laser. Într-o lucrare anterioară, autorii au arătat că acrilonitrilul, metacrilatul de metil şi stirenul pot reacţiona cu cloranil excitat şi că are loc o polimerizare radicalică după o perioadă de inducţie bine stabilită, în decursul căreia se formează compuşi de adiţie între cloranil şi monomerii vinilici menţionaţi, atît în solvenţi polari cît şi în solvenţi nepolari. Această problemă a fost studiată în continuare în lucrarea de faţă folosindu-se în acest scop o tehnică de fotoliză laser de nanosecunde. Cu excepţia sistemului cu stiren, au fost detectaţi radicali de semichinonă şi/sau anioni de cloranil ca faze de trecere. Se pare că aceste faze trecătoare sînt desfăcute apoi la interacţiunea dintre starea de excitaţie triplet a cloranilului cu monomerii vinilici şi/sau solvenţi. Logaritmii constantelor de viteză de atenuare precum şi constantele de viteză de formare a stărilor de tranziţie sînt liniare în raport cu potenţialele de ionizare ale monomerilor vinilici şi solvenţi. Se discută mecanismul atenuării tripletului şi al formării stării de tranziţie.

Kobashi, H., Gyoda, H. şi Morita, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, nr. 7, iul. 1977, p. 1731—1738.

„Ruperea" şi formarea legăturilor de hidrogen de anestezicele donoare de protoni. S-a arătat anterior, că fluorocarburile cu proprietăţi anestezice împiedică formarea legăturilor de hidrogen de tip N—H . . . N, O—H . . . O. N—H . . . O = C şi s-a sugerat, că aceasta se datoreşte unei asociaţii de alt tip, care intră în competiţie cu asociaţia prin legături de hidrogen. Întrucît unele din anestezicele cele mai puternice şi mai mult utilizate conţin un atom de hidrogen mobil, se pune întrebarea dacă mecanismul competitiv susmenţionat implică formarea unei alte legături de hidrogen, în care anestezicul este donor de protoni, în locul sau în completarea asociaţiei datorite proprietăţilor de acceptor de electroni ale halogenilor superiori, aşa cum pare să fie cazul la anestezicele fluorocarbonice care nu au atomi de hidrogen. Din acest punct de vedere s-au studiat cloroformul, halotanul, metoxifluranul, enfluranul şi 4,5-diclor-2,2-difluor-1,3-dioxolanul, ajungîndu-se la concluzia că, ambele mecanisme contribuie la disocierea legăturilor de hidrogen de tipurile amintite, de către moleculele de anestezic.

Massuda, R. şi Sandorfy, C., Can. J. Chem., **55**, nr. 18, sept. 1977, p. 3211—3217.

Sorbţia combinaţiilor de plumb şi cadmiu de către minerale argiloase. S-a studiat influenţa schimbărilor de *p*H şi a prezenţei liganzilor asupra sorbţiei ionilor de plumb şi cadmiu de către trei tipuri de minerale argiloase (caolinit, ilit şi montmorilonit). În absenţa liganzilor adsorbţia ionilor de metal creşte treptat cu creşterea *p*H-lui pînă la o valoare de *p*H limită, peste care are loc o precipitare/sorbţie totală, atribuită formării combinaţiilor hidroxidice. În prezenţa liganzilor, punctul limită tinde să se deplaseze spre valori de *p*H mai mari, mărimea acestui efect depinzînd de stabilitatea complexului metalic format. Adsorbţia complecşilor de metal cationici se face în urma unei competiţii dintre combinaţii cu liganzi protonate, cu sarcină. Complecşii anionici nu sînt sorbiţi.

Farrah, H. şi Pickering, W. F., Aust. J. Chem., **30**, nr. 7, iul. 1977, p. 1417—1422.

Adsorbţia hidrogenului şi a oxigenului pe oxidul de magneziu: efectul radiaţiilor γ. S-a studiat adsorbţia hidrogenului şi a oxigenului pe suprafeţe de oxid de magneziu, cu şi fără influenţa unei iradieri continue cu raze γ. Domeniile de temperatură au fost 294—773°K pentru hidrogen şi 294—973°K pentru oxigen. În absenţa radiaţiilor, adsorbţia oxigenului sub 573°K era mică, dar peste această temperatură s-a obţinut un proces activat, necesitînd $E_0 = 60{,}6 + 5{,}0$ kJ·mol^{-1}. Iradierea continuă cu raze γ a favorizat adsorbţia la toate temperaturile. S-a propus un mecanism implicînd centre de defecte $(e^-|\square^-)_s$. Adsorbţia de hidrogen a fost observată la toate temperaturile, în absenţa radiaţiilor şi s-a constatat o creştere a adsorbţiei în cursul iradierii, la toate temperaturile de peste 294°K. G_{ads} pentru oxigen scădea cu creşterea temperaturii, în timp ce pentru hidrogen creştea cu temperatura. S-a propus un mecanism pentru această diferenţă evidentă.

Breakspere, R. J. şi Hassan, L.A.R., Aust. J. Chem., **30**, nr.5, mai 1977, p. 971—980.

Studiu electrochimic al unghiului de contact şi al flotaţiei în prezenţa alchilxantaţilor. II. Suprafeţe de galenă şi de pirită. S-a determinat unghiul de contact dintre o bulă de azot şi suprafeţe de galenă şi de pirită imersate în xantaţi de metil, etil sau butil, în funcţie de potenţialul de electrod şi de cantitatea speciilor de xantat formate prin interacţiunea cu suprafaţa mineralului. În cazul galenei s-a găsit că stratul de xantat chimiosorbit iniţial este hidrofob, cînd s-au utilizat xantaţi de etil sau de butil, dar este hidrofil, cînd s-a utilizat xantat de metil. Prezenţa dixantogenului măreşte unghiul de contact, dar xantatul de metil îl micşorează. Această concluzie a fost confirmată prin studii ale unghiului de contact pe un electrod de plumb. În cazul piritei, suprafaţa era hidrofilă, cu excepţia cazului cînd s-a format dixantogen, dar era necesară o cantitate apreciabilă pe suprafaţa mineralului pentru ca să se observe un unghi de contact finit. Această comportare se interpretează, admiţînd prezenţa oxidului de fier hidratat pe suprafaţa piritei. Potenţialele la care începe flotaţia galenei şi a piritei au fost determinate în cazul xantaţilor de etil şi de butil. Aceste potenţiale corespund regiunilor în care are loc chimiosorbţia xantatului pe galenă şi în care se formează cantităţi apreciabile de dixantogen pe pirită. Xantatul de butil inhibă flotaţia atunci cînd sînt prezente cantităţi excesive de specii de xantat pe galenă sau pirită. Inhibarea provine de la floculărea particulelor de mineral.

Gardner, J. R. şi Woods, R., Aust. J. Chem., **30**, nr. 5, mai 1977, p. 981—991.

Cercetări asupra comportării la curgere a sistemelor tixotrope cu ajutorul metodei de forfecare alternantă. Proprietăţile de curgere tixotrope la preparate farmaceutice prezintă de multe ori interes din care cauză, în cazul cînd substanţa de bază nu le prezintă, ele sînt imprimate prin adaosuri de substanţe auxiliare adecvate. Tixotropia apare numai într-un anumit domeniu al diagramei de curgere, mărimea efectului putînd fi determinată printr-o serie de parametri, ca de exemplu viteza de forfecare folosită, modificarea vitezei de forfecare, durata de forfecare etc. Există diferite metode pentru evaluarea comportării la curgere tixotropă dintre care metoda de forfecare alternantă permite în mod simplu obţinerea de caracteristici pentru degradarea şi reformarea structurii de gel. În articol se descrie comportarea la curgere tixotropă cu ajutorul metodei de forfecare alternantă. Ca sistem hidrofil dispers a fost ales în special suspensii de diferite calităţi de bentonite. Sînt descrise aparatura folosită, desfăşurarea măsurătorilor şi greutăţile întîmpinate la determinări. Sînt arătate modificările introduse la metoda indicată în literatură astfel încît au fost obţinute curbele viscozitate-timp de repaus. Aceste curbe pot fi descrise matematic prin rădăcini de funcţii atunci cînd sistemele prezintă un profil complet şi reproductibil de distrugere-refacere a structurii de gel.

Müller, B. W., Pharm. Ind., **29**, nr. 9. sept. 1977, p. 893—897.

Cinetica şi mecanismul procesului de reducere a oxizilor de fier cu carbon solid. S-au studiat cinetica şi mecanismul procesului de reducere (de metalizare) a hematitului (Fe_2O_3) cu diferite sorturi de cărbune (grafit, negru de fum, cocs, cărbune de lemn), la diferite temperaturi ale procesului şi la durate de lucru variabile. Pe baza datelor experimentale obţinute a fost enunţată teoria generală a procesului cercetat, subliniindu-se totodată faptul că cinetica reducerii diferă în funcţie de tipul de cărbune utilizat. În ceea ce priveşte activitatea de reducător a sorturilor de cărbune folosite, aceasta descreşte în seria: cărbune de lemn; cocs; negru de fum; grafit.

Kurceatov, M. S. şi Nikolov, V. S., Bulg. Acad. Nauk, Izv. Him., **10**, nr. 2, 1977, p. 208—217.

Un model cinetic propus pentru procesul de hidrogenare a 1,5-ciclooctadienei. Se propune un model matematic care descrie cinetica procesului de hidrogenare a 1,5-ciclooctadienei, pe baza ecuației vitezei de reacție, de tipul Langmuir-Hinshelwood. Datele cinetice experimentale (obținute în urma efectuării reacției de dehidrogenare în prezența unui catalizator de paladiu, într-o soluție de ciclooctan, la temperatura de 30°C și la presiune atmosferică) s-au dovedit a fi într-o bună concordanță cu cele calculate pe baza modelului propus.

Hanika, J., Vychodil, P. și Ružička, V., Chem. Prum., 27, nr. 9, sept. 1977, p. 449—451.

INGINERIE CHIMICĂ

Determinarea parametrilor de transport în curenți multifazici cu ajutorul metodei de măsurare a corelațiilor. Măsurarea parametrilor de transport este necesară pentru cercetarea curenților multifazici, precum și pentru proiectarea, supravegherea și reglarea aparatelor chimice și de inginerie chimică. Aceste măsurători trebuie efectuate pe cît posibil fără perturbarea procesului de transport. Se arată că acest lucru este posibil cu ajutorul metodei de măsurare a corelațiilor, care constă în determinarea indirectă a vitezei de curgere, a curentului de masă, a gradului de turbulență etc., prin intermediul măsurării fluctuațiilor stochastice de concentrație a fazei dispersate. Metoda de măsurare se bazează pe modele teoretice de curgere. Realizarea instrumentală și adaptarea automată la procesul de transport real au dus la dispozitive de măsurare, care pot fi utilizate la instrumentele de laborator și la cele industriale. Adaptarea procedeului la diverse sisteme de curenți multifazici este posibilă cu ajutorul unor transductori adecvați. În funcție de geometria specială și de amplasarea transductorului, măsurătoarea poate fi locală sau integrală; de asemenea, este posibil și studiul unor procese de curgere nestaționară. În articol se descrie testarea procedeului de măsurare pe curenți de gaz/solid și de bule de gaz, precum și de transport hidraulic de solide.

Kipphan, H., Chem.-Ing.-Tech., 49, nr. 9, sept. 1977, p. 695—707

Clasarea solidelor dispersate în medii gazoase. Se trec în revistă dezvoltarea tehnologică de pînă acum a clasoarelor pneumatice, utilizarea lor în laborator și uzină, problemele ivite și posibilitățile calculului teoretic preliminar. Clasarea solidelor dispersate în medii gazoase, efectuată în domeniul dimensiunilor de 1—100 μm și al debitelor de masă cuprinse între sub un gram și cîteva sute de tone/oră posedă o importanță tehnică considerabilă și un cîmp larg de aplicații. Tuturor procedeelor le este comun faptul că deplasarea diferențiată a unor particule de mărimi variate într-un curent de aer permite separarea solidelor alimentate în cel puțin două fracțiuni. În afară de curenți plani, se utilizează și curenți cu simetrie de rotație și curenți torsionați, care se pot subdivide, în funcție de direcția principală de deplasare a materialului grosier, în contracurent și curent transversal.

Leschonski, K., Chem.-Ing.-Tech., 49, nr. 9, sept. 1977, p. 708—719.

Nivelul și tendințele de dezvoltare în tehnica de măsurare a volumelor și debitelor. Domeniul de măsurare a mediilor care curg s-a lărgit simțitor. Pe lîngă metodele clasice de măsurare a presiunii eficiente, s-au introdus, pe scară din ce în ce mai largă, procedee noi, ca măsurarea inductivă de debite, măsurarea cu ultrasunete, măsurarea cu laser. Deși fundamentele fizice ale acestor metode sînt mai de mult cunoscute, introducerea lor în tehnică a fost posibilă de abia atunci cînd au fost puse la punct prelucrarea semnalelor pe cale electronică. Aceasta a fost posibilă, de exemplu, la măsurarea volumelor cu ajutorul numărătorului de vîrtejuri. Acesta, ca și debitmetrul magnetic inductiv, răspund cerințelor fundamentale unui aparat de măsură a volumelor, ca de exemplu aplicarea unitară la toate lichidele și gazele și prin aceasta reducerea pieselor de schimb și întreținerii, funcționare continuă și viață lungă etc. Se dă o descriere amplă a numărătorului de vîrtejuri. De asemenea se discută sistemele de microprocesori introduși într-un nou sistem unitar, care deschid perspective noi pentru măsurarea mediilor curgătoare.

Huthloff, E., Chem. Ind., 29, nr. 9, sept. 1977, p. 535—537.

Conservarea de energie: preîncălzirea aerului pentru cuptoare. Îmbunătățirea eficacității instalațiilor de cuptoare prin preîncălzirea aerului este o contribuție importantă la economisirea de energie. Conceptul de bază constă în micșorarea temperaturii gazelor de ardere. Schimbătoarele de căldură pentru gazele de ardere funcționează fie rotativ fie fix. La tipul rotativ, suprafața de schimb termic vine în contact în mod alternant cu aerul și cu gazul de ardere. Sînt arătate ca avantaje ale preîncălzitorului de tip rotativ: dimensiuni limitate, preț convenabil repartiție uniformă de aer și gaze, părțile corodate din instalație pot fi schimbate ușor. Dezavantaje sînt: părțile rotative din instalații se pot strica ușor, coroziunea acidă a gazelor de ardere ridicarea presiunii a gazelor de ardere produsă de impurități etc. La schimbătorul de căldură de tip fix, schimbul de căldură se face de la gaz la gaz. El se poate potrivi exact problemelor ridicate (coroziune, pierdere de presiune etc.). Sînt discutate unele probleme privind coroziunea și materialele de construcție la schimbătoare de căldură. Se arată modul de preîncălzire a aerului prin gaze provenite din proces sau prin vapori de apă. Atenție se acordă preîncălzirii aerului în instalații de cuptoare existente.

Valenti, Q., Guerrini, S. și Re, L., Chem. Ind., 29, nr. 9, sept. 1977, p. 531—534.

Instalație de laborator cu funcționare continuă pentru determinarea cineticii proceselor de cristalizare. Se prezintă schema unei instalații de laborator cu funcționare continuă, concepute într-un mod care permite determinarea parametrilor proceselor de cristalizare, necesari pentru stabilirea cineticii proceselor cercetate. Aparatura realizată în laborator a servit la proiectarea unei instalații pilot, în care se pot urmări și o serie de aspecte tehnologice ale proceselor de cristalizare, ca: formarea de cruste, influența nuclearizării secundare ș.a. Au fost deduse ecuațiile care descriu cinetica procesului de cristalizare, care au fost verificate prin studiul procesului de cristalizare a sulfatului de amoniu.

Kočová, H., Blechta, Z., Černý, M. și Nýolt, J., Chem. Prum., 27, nr. 9, sept. 1977, p. 443—446.

Acoperiri cu zahăr și acoperiri cu pelicule după procedeul „Tauchschwert" 2. Recent, unul din autorii articolului a realizat o nouă tehnologie de dragelare, anume procedeul „Tauchschwert". Pe baza rezultatelor pozitive obținute, într-o unitate prototip sistemul a fost probat pe instalații mai mari și dezvoltat pentru producție în serie. Instalația este prevăzută cu o unitate de reglare pentru toate etapele de lucru necesare dragelării cu zahăr, respectiv pentru acoperiri cu pelicule. Sistemul permite o valorificare optimă a solidelor din suspensiile de dragelare și o durată minimă pentru dragelare. Este descris sistemul, respectiv unitatea de dragelare, unitatea de reglare, unitatea de aerisire etc. Deosebită amploare este dată părții experimentale care cuprinde și parametrii aparativi și parametrii fizici.

Lenkeit, D., Hüttlin, H., Koller, R. și Contini, S., Pharm. Ind., 39, nr. 9, sept. 1977, p. 902—910.

Modelarea matematică în practica de proiectare. Se prezintă o serie de date privind rolul modelării proceselor tehnologice din industria chimică pentru proiectarea obiectivelor din această industrie, precum și eficiența mărită pe care o aduce modelarea în practica proiectării. Luînd drept exemplu o instalație industrială pentru separarea gazelor de piroliză, se arată modul de formulare a problemei pentru calculator și modul de utilizare în proiectare a modelului matematic rezultat.

Slaviček, L., Technika v Chemii (Praha), nr. 65, 1977, p. 6—12.

Problema fundaţiilor în industria chimică. Se discută probleme legate de realizarea fundaţiilor clădirilor din industria chimică, privite în special din punctul de vedere a rezistenţei acestora la acţiunea mediului înconjurător, caracterizat printr-o corozivitate accentuată. Se analizează acţiunea unor factori defavorabili asupra stabilităţii fundaţiilor şi se enunţă cîteva criterii simple care urmează a fi luate în considerare în proiectarea clădirilor. O apreciere corectă a gradului de agresivitate a mediului în decursul proiectării clădirilor din industria chimică prezintă o deosebită importanţă economică, ducînd la prelungirea duratei de funcţionare a clădirii, fără a necesita o mărire a investiţiilor pentru izolări speciale sau alte măsuri de protecţie costisitoare.

Kosiner, E., Technika v Chemii (Praha), nr. 65, 1977, p. 1—5.

COROZIUNE

Oţeluri anticorosive în Suedia. În ultimul deceniu se constată un progres considerabil atît în privinţa rezistenţei la coroziune, cît şi a caracteristicilor mecanice ale oţelurilor elaborate în Suedia. Astfel, s-a reuşit recent să se obţină la preţuri acceptabile oţelurile X1 CrNiMoN 25 22 şi X1 CrNiMoCu 20 25, a căror rezistenţă mărită la acizi şi la coroziunea prin găuri şi fisuri se datoreşte micşorării conţinutului de carbon şi măririi celui de Cr, Mo şi Cu. Prin procedeele moderne s-a elaborat oţelul X2 CrMoTi 18, care rezistă perfect la ruperea datorită coroziunii de tensiune, avînd şi rezistenţa la coroziune şi sudabilitatea mult mai bună decît oţelurile standardizate SIS 2320 şi SIS 2325. Oţelul ferit-austenitic SIS 2324 nu rezistă perfect la ruperea datorită coroziunii de tensiune, dar este considerabil mai rezistent decît oţelurile austenitice standardizate. Sub acţiunea reducerii conţinutului de C în oţelul X2 CrNiMo 25 5, precum şi a înlocuirii parţiale a Cr prin Mo şi Si în oţelul X2 CrNi MoSi 18 5, sudabilitatea a crescut apreciabil. Mai trebuie amintită posibilitatea actuală a alierii cu N: barbotarea azotului prin baia de oţel în cursul proceselor de decarbonizare şi de rafinare. Pe viitor este de aşteptat o micşorare a numărului de sortimente de oţeluri anticorosive standardizate şi o limitare a conţinutului de nichel, în deosebi. În domeniul oţelurilor anticorosive speciale se va tinde în primul rînd la perfecţionarea unor anumite caracteristici, pentru a putea satisface condiţiile impuse de unele utilizări industriale.

* * * Raportul Secţiei de cercetare de la Jernkontoret, Korróziós Figyelö, 17, nr. 5, 1977, p. 173—187.

CHIMIE ANORGANICĂ

Un model matematic pentru descompunerea termică a calcarului natural. A fost elaborat un model matematic pentru procesul de descompunere termică a calcarului. Ecuaţiile modelului propus includ nu numai procesul de descompunere termică propriu-zis a $CaCO_3$, ci şi efectul condiţiilor de calcinare utilizate asupra calităţii de CaO format (activitatea chimică a CaO, porozitatea). În funcţie de temperatura de descompunere (care a fost variată între 900 şi 1 200°C) şi de durata de calcinare, se pot calcula suprafaţa specifică şi alte caracteristici ale varului ars. Datele calculate sînt într-o bună concordanţă cu cele experimentale.

Biba, B., Hrnciř, J. şi Spitzer, Z., Chem. Prum., 27, nr. 9, sept, 1977, p. 446—449.

Separarea cuprului, zincului şi molibdenului din soluţii şi din apa de mare prin adsorbţie pe hidroxid de fier. În vederea unei valorificări în viitor a rezervelor de metale prezente în apa Mării Negre, s-au cercetat posibilităţile de extragere a cuprului, zincului şi molibdenului din soluţii sintetice şi din apa Mării Negre, pe calea adsorbţiei acestora pe hidroxid feric. A fost stabilită repartiţia metalelor arătate în apa de mare precum şi variaţia gradului de adsorbţie în funcţie de caracteristicile hidroxidului de fier. Activitatea de adsorbţie maximă o au particulele de $Fe(OH)_3$ proaspăt precipitat, cu dimensiunile de 10—30 microni. S-au stabilit condiţiile optime de adsorbţie pentru Cu, Zr şi Mo.

Jorov, V. A., Izv. Vissih Ucebn Zaved, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 4, 1977, p. 34—39.

Piroliza trimetilboranului. 2. Formarea carbaboranilor şi a altor compuşi conţinînd bor. S-a studiat piroliza BMe_3 prin cromatografie de gaze şi spectrometrie de masă; s-a urmărit influenţa variaţiei timpului şi temperaturii de piroliză. Compuşii formaţi includ BMe_2Et, $Me_2BCH_2BMe_2$, carbaboranii $Me_3B_3C_2H_2$, $Me_5B_5C_2H_2$ şi 2, 4, 6, 8, 9, 10-hexametil-2, 3, 6, 8, 9,10-hexabor-adamantana ($Me_6B_6C_4H_4$). Piroliza amestecurilor de BMe_3—H_2 dă, spre deosebire de cea a BMe_3 pur, un amestec de carbaborani cu formula $Me_xH\ (5-x)\ B_5C_2H_2$ ($x = 2$—5), cu un randament mediu ridicat (60—66%). Piroliza BMe_3 în prezenţă de D_2. C_2H_6 şi $HgMe_2$ pledează pentru implicarea radicalilor metil în reacţie.

Brown, M. P., Holliday, A. K., Way, G. M., Whittle, R. B. şi Woodard, C. M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 19, 1977, p. 1862—1866.

Sistemul de solvent acidul disulfuric. Acizii protonici puternici constituie un grup foarte important în domeniul cu dezvoltare rapidă a solvenţilor neapoşi. Din această categorie se pot menţiona acizii sulfuric, clorsulfuric, fluorsulfuric şi disulfuric precum şi acidul fluorhidric lichid. Recent au fost studiaţi în deosebi acizii fluorsulfuric şi disulfuric, avînd în vedere că aceştia sînt probabil cei mai puternici acizi cunoscuţi. Articolul reprezintă o trecere în revistă a lucrărilor efectuate în acidul disulfuric, ca solvent. Aceste lucrări sînt prezentate pe următoarele capitole: crioscopia în acid disulfuric (echilibre de autoionizare în acid disulfuric, semnificaţia factorilor γ, ν şi c, evaluarea echilibrelor de ionizare a electroliţilor slabi; acizi şi baze în acid disulfuric ca solvent); soluţi organici în acidul disulfuric (cetone, dicetone, uree şi amide, acizi şi anhidride acide, sulfoxizi, sulfone, sulfuri etc., alcooli, esteri, formarea ionilor de carboniu în acidul disulfuric, halogenuri de acil, formarea ionului de sulfeniu în acid disulfuric); soluţi anorganici în acidul disulfuric (acizi şi sărurile lor, anhidride de acizi anorganici, halogenuri anorganice, solvoliza diverşilor compuşi anorganici); formarea cationilor homoatomici în acidul disulfuric.

Paul, R. Ch. şi Kapila, V. P., J. Indian Chem. Soc., 54, nr. 1—3, ian. — febr. — mart. 1977, p. 321—336.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Date noi privind caracteristicile fizice ale aluminei. Se prezintă rezultatele comparative ale unor determinări experimentale, prin care se definesc o serie de caracteristici fizice fundamentale ale aluminei, ca: greutatea specifică, greutatea volumară, unghiul de taluz natural, compoziţia fazică, suprafaţa specifică, rezistenţa electrică. Se arată corelaţiile existente între diferitele caracteristici ale aluminei.

Ganciucov, V. I., Tcaci, O. L., Bajenov, A. F. şi Isaeva, L. V., Tvetn. Metalli, nr. 8, aug. 1977, p. 43—44.

Funcţionarea fabricilor de acid sulfuric folosind procedeul de „dublu contact şi dublă absorbţie". În vederea intensificării proceselor din fabrici de acid sulfuric, într-o uzină din URSS a fost elaborată o nouă schemă tehnologică, denumită DC/DA (dublu contact — dublă absorbţie). Se dă schema de principiu a procesului şi se descriu principalele caracteristici ale fluxului tehnologic elaborat, precum şi condiţiile ce trebuie respectate în vederea aplicării acestuia. Procedeul propus, care urmează a fi extins şi în alte fabrici, permite o creştere considerabilă a gradului de oxidare prin contact a SO_2 şi o reducere a poluării atmosferice, prin scăderea conţinutului oxizilor de sulf în gazele reziduale.

Cernîşev, A. A. şi Sukovatiţîna, A. F., Tvetn. Metallî, nr. 8, aug. 1977, p. 32—34.

Proprietăţile monocristalelor de fosfură de indiu obţinute din topitură. Au fost obţinute monocristale mari de fosfură de indiu prin procedeul Ceohralski, din topitură aflată sub un strat de lichid de protecţie (de obicei — anhidridă borică). Lucrînd în autoclave, sub o presiune de gaz inert de 50—60 atm, au fost obţinute monocristale cu diametrul de circa 40 mm şi greutatea pînă la 1000 g. Prin introducerea în monocristale a unor impurităţi de fier, rezistenţa electrică a acestora atinge circa 10^7 ohm. cm.

Jakobson, S. V., Naşelski, A. I., Berkova, A. V. şi Kuvşinov, L. G., Ţvetn. Metalli, nr. 8, aug. 1977, p. 55.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţii fotochimice între anhidrida dibrommaleică şi benzo [b] tiofen. Reacţia fotochimică între anhidrida maleică (sau maleimida) şi benzen (sau benzen alchilsubstituit) dă compuşi de cicloadiţie. Se observă fotosubstituţie atunci cînd anhidrida dibrommaleică (sau dibrommaleimida) este iradiată în prezenţă de compuşi aromatici ca benzeni monosubstituiţi, fenilpiroli şi indoli. În cazul sistemului anhidridă dibrommaleică — benzo[b]tiofen au loc simultan atît fotosubstituţia cît şi fotocicloadiţia. Raportul dintre produsul substituit şi cicloaduct creşte cu polaritatea solventului şi temperatură. Se consideră că ambele reacţii au loc prin aceleaşi specii active şi triplet exciplex. Deoarece fotosubstituţia este favorizată de solvenţi polari se consideră că structura electronică a stării de tranziţie se apropie mai mult de o structură polară. Pe de altă parte, contribuţia unei structuri de biradical poate avea importanţă în starea de tranziţie la fotocicloadiţie, care este mai săracă în energie cu circa 1 kcal/mol decît în cazul fotosubstituţiei.

Matsuo, T. şi Mihara, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, nr. 7, iul. 1977, p. 1797—1801.

Metanoliza catalizată de acizi a amidelor metilfenilfosfinice: dependenţa stereochimiei de nucleofilicitatea aminei iniţiale şi de aciditatea mediului de reacţie. S-a preparat amida (+)—(S)-metilfenilfosfinică (4) care s-a transformat prin reacţia sării sale de potasiu cu *p*-fluornitrobenzen în amida (+)—(S)—(N-*p*-nitrofenil)metilfenilfosfinică (7). În soluţie metanolică de acid clorhidric 0,15 m aceste amide dau, la fel ca şi amida (—)—(S)—(N-fenil)metilfenilfosfinică (6) metil-metilfenilfosfinat (3) cu inversia stereospecifică a configuraţiei. La concentraţii mai mari ale acidului clorhidric, reţinerea configuraţiei devine tot mai importantă, iar în cazul substanţelor (6) şi (7) depăşeşte uneori inversia. La o aciditate dată, proporţia de reacţie care are loc cu reţinere depinde de nucleofilicitatea grupei rămase în amidă, crescînd în ordinea (4) < (7) < (6). Aceste rezultate se explică greu prin presupunerea că mecanismele S_N 2(P) (inversia) şi S_N 1(P) (racemizarea) sînt competitive. O altă explicaţie posibilă implică cataliza nucleofilă prin ionul clorură şi/sau formarea de intermediari pentacoordinativi.

Harger, M. J. P., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, nr. 18, 1977, p. 2057—2063.

Sinteza 3-0-(α-D-glucopiranosil)-1,2-di-0-stearoil-L-glicerina, o „glucosil-digliceridă". 3-0-(3,4-di-0-benzil-α-D-glucopiranosil)-1,2-0-izopropiliden-L-glicerina a fost convertită în 3-0-(α-0-glucopiranosil)-1,2-di-0-stearoil-L-glicerină, o „glucosil-digliceridă". 1,6-anhidro-2,3,4-tri-0-benzil-ß D-glucopiranoza a fost convertită cu clorură de acetil şi acid clorhidric în clorură de 6-0-acetil-2,3,4-tri-0-benzil-D-glucopiranosil, care a fost supusă condensării cu 1,2-di-0-(but-2-enil)-L-glicerină în condiţii în care rezultă în mod predominant legături 1,2-*cis*-glicosidice. Produsul a fost tratat cu potasiu-*t*-butoxid în dimetilsulfoxid, dînd 3-0-(2,3,4-tri-0-benzil-α-D-glucopiranosil)-L-glicerină cristalină, care s-a preparat de asemenea din 3-0-(3,4-di-0-benzil-α-D-glucopiranosil)-1,2-0-izopropiliden-L-glicerină. 3-0-(2,3,4-tri-0-benzil-α-D-glucopiranosil)-L-glicerina a fost convertită în „glicosil-digliceridă", precum şi în 3-0-(2,3,4-tri-0-benzil-α-D-glucopiranosil)-1,2-di-0-stearoil-L-glicerină, care poate servi ca intermediar la sinteza unei „glucuronosil-digliceride", „sulfolipida plantelor" şi una din "glucosil-digliceride" fosforilate din Streptococci.

Gigg, R., Penglis, A. A. E. şi Conant, R., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, nr. 18, 1977, p. 2014—2017.

Prepararea triciclo[4,2,1,$0^{2,5}$]nona-3,7-dienelor prin cicloadiţii ciclobutene 3,4-disubstituite. Specificităţi în reacţia Diels-Alder. Reacţia dintre *cis*-3,4-diclorciclobutenă şi 2,5-dimetil-3,4-difenilciclopenta-2,4-dienonă dă un amestec de aducţi exo, anti (28) şi endo, anti (27), predominînd primul. La temperaturi mai ridicate, aductul ando, anti (27) suferă o uşoară decarbonilare, formînd *cis*-7,8-diclor-2,5-dimetil-3,4-difenilbiciclo[4,2,0] octa-2,4-dienă. S-a determinat stereochimia fiecărui aduct printr-o combinaţie de metode spectrale (în special r.m.n.) şi de transformări chimice. La determinarea relaţiilor stereochimice s-a recurs la deplasări nucleofile intramoleculare şi la ciclizări induse electrofil. S-au studiat cicloadiţii similare, implicînd 1,2,3,4-tetraclor-5,5-dimetoxiciclopenta-1,3-diena şi 1,4-dimetil-2,3-difenilciclopenta-1,3-diena, drept componenţe dienice şi *cis*-3,4-diclorciclobutena sau dimetiltriciclo[4,2,2,$0^{2,5}$] deca-3,7,9-trien-7,8-dicarboxilat (10), drept dienofili, determinîndu-li-se stereoselectivităţile. S-a propus o combinaţie dintre efectele sterice şi de orbitali secundari pentru a explica stereospecificităţile observate. S-a folosit o metodă bazată pe PMO pentru a explica perispecificitatea lui (10) şi a polienelor aliciclice înrudite.

Warrener, R. N., Anderson, C. M., McCay, I. W. şi Paddon-Row, M. N., Aust. J. Chem., **30**, nr. 7, iul. 1977, p. 1481—1507.

Stereochimia şi mecanismul reducerii Birch a alenelor ciclice. Se descriu reducerile cu sodiu-amoniac ale 1,2-ciclononadienei, 1,2-ciclodecadienei, 1,2-cicloundecadienei, 1,2-ciclododecadienei, 1,2-ciclotridecadienei, 1,2-ciclotetradecadienei, 1-metil-1,2-ciclononadieneii 1-metil-1,2-ciclodecadienei şi 1-metil-1,2-ciclotridecadienei. Toate alenele ciclice s-au redus uşor, dînd randamente ridicate de produs(e) olefinic(e). Analiza produselor după reducere parţială, utilizarea litiului în loc de sodiu şi vitezele relative ale reducerii alenelor ciclice şi acetilenelor exclud posibilitatea rearanjării alenelor ciclice în acetilene înainte de reducere. Pe baza raporturilor dintre olefinele *cis* şi *trans* obţinute în prezenţa şi absenţa unui donor de protoni, se propun căi posibile de formare a olefinelor izomere. Utilitatea pentru sinteze a acestei metode de reducere se demonstrează prin reducerea unor alene ciclice trisubstituite, care oferă o sinteză stereoselectivă comodă a olefinelor ciclice C_9-, C_{10}- şi C_{13}-trisubstituite.

Vaidyanathaswamy, R., Moorthy, S. N. şi Devaprabhakara, D., Indian I. Chem., **158**, nr. 4, apar, 1977, p. 309—312.

Reacţia izoflavonei cu hidrazina şi derivaţii ei. Articolul relatează despre experienţele privind reacţiile izoflavonei cu hidrazina, metil-hidrazina, fenil-hidrazina şi 2,4-dinitro-fenilhidrazina. S-a constatat că, izoflavona reacţionează cu cei trei reactanţi numai cu formare de derivaţi pirazolici, atît în soluţie acidă, cît şi bazică. Punctul de atac al reactantului este în toate cazurile atomul de C_2. În consecinţă, cu fenil-hidrazina se formează un singur produs, spre deosebire de cazul reacţiei fenil-hidrazinei cu flavona. În schimb metil-hidrazina este capabilă de atac nucleofil atît prin atomul ei N_1, cît şi prin cel N_2, astfel încît, prin reacţia ei cu izoflavona se formează doi derivaţi pirazolici, izomeri structurali. Raportul dintre aceşti produşi exprimă raportul dintre reactivităţile (densităţile electronice) ale celor doi atomi N_1 şi N_2. Izoflavona nu reacţionează cu 2,4-dinitro-fenil-hidrazina.

Szabó, V., Borda, I. şi Végh, V., Magyar Kémiai Folyóirat, **83**, nr. 9, sept, 1977, p. 393—396.

Sinteza şi activitatea biologică a unor 2-aminoimidazoli. Despre activitatea antibacteriană a imidazolilor se găsesc puţine indicaţii în literatură. În special cu privire la activitatea antimicrobiană a 2-aminoimidazolilor nu se menţionează nimic. Cercetări preliminare efectuate de autori au arătat că 2-amino-4(5)-fenilimidazolii

manifestă o slabă activitate antimicrobiană in vitro. În seria de 2-amino-4(5)-arilimidazoli şi unii derivaţi, sintetizaţi după o metodă indicată în literatură şi modificată de autori, unii manifestă un larg spectru de activitate, în special 2-amino-4(5)-(4-bifenilil)-imidazol, sub formă de clorhidrat. Sînt indicate sintezele aplicate şi rezultatele biologice obţinute.

Cavalleri, B., Volpe, G., Arioli, V. şi Parenti, F., Arzneim. — Forsch./Drug Res., 27 (II), nr. 10, oct. 1977, p. 1889—1895.

MEDICAMENTE

Date de fluorescenţă şi studii cu privire la solubili — în lipide şi structura chimică a N-propilajmalinei în comparaţie cu ajmalina. Aminele terţiare în soluţii apoase se găsesc într-un echilibru între o stare ionizată solubilă în apă şi o stare neionizată solubilă în lipide. Gradul de ionizare depinde de valoarea *pKa* a compusului şi de valoarea *p*H a soluţiei. Cînd toţi patru liganzi de la azot sînt substituiţi, compuşii cuaternari de amoniu sînt ionizaţi la toate valorile *p*H şi numai foarte puţini liposolubili. În cazul N-propilajmalinei cuaternare, liposolubilitatea este mai mare decît la ajmalină şi dependentă de *p*H. Din cercetări de spectroscopie în fluorescenţă, în i.r. şi chimică se deduce existenţa unei N-propilajmaline într-o stare tautomeră între o structură carbinol-amoniu şi o structură aldehid-amină care este cauza liposolubilităţii. Se face observaţia că o modificare de structură dependentă de *p*H reversibil poate cauza o modificare în sarcina moleculei şi deci în liposolubilitate.

Iven, H., Arzneim-Forsch./Drug Res., 27 (II) nr. 10, oct. 1977, p. 1875—1879.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Caracteristicile detergente ale iodoforilor în funcţie de compoziţia lor chimică, precum şi de condiţiile de impurificare. Agenţii de spălare şi dezinfectare iodoforici au găsit utilizări în numeroase ramuri ale industriei alimentare şi ale agriculturii, în medicină umană şi medicină veterinară, în gospodăriile comunale şi în transporturi. În articol se descriu cercetările efectuate în legătură cu efectul de spălare a iodoforilor în sisteme cu grăsime şi albumină de lapte. Drept substanţe purtătoare ale iodului au servit următoarele: $C_9H_{19}—C_6H_4—(OC_2H_4)_8—OH$; $CH_3(CH_2)_{17}—(OC_2H_4)_{18}—OH$ şi $CH_3(CH_2)_{16}—CONH—(C_6H_4O)_{36}—H$. S-a constatat, că efectul de spălare al iodoforilor depinde de constituţia lor chimică, de concentraţia lor în baia de spălare, de *p*H-ul şi temperatura acestei băi, de natura şi constituţia adaosurilor auxiliare, de natura şi condiţiile de impurificare, precum şi de alţi factori. Curăţirea cu soluţii iodoforice trebuie efectuată la temperaturi de pînă la 40°C, căci la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea acestor soluţii. Substanţele alcaline determină şi ele o descompunere a soluţiei iodoforice. Excepţie formează polifosfaţii, care nu determină o scădere a conţinutului de iod activ atunci cînd sînt adăugaţi iodoforilor.

Klopotek, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 103, nr. 17, oct. 1977, p. 479—483.

LACURI ŞI VOPSELE

Anomalii la reflexia de la suprafaţa cernelurilor de tipar. Prin reflexia de la suprafaţă se înţelege în optica geometrică partea din lumina căzută pe probă care nu pătrunde în probă ci este reflectată la interfaţa aer/mediu. La sisteme slab pigmentate, reflexia la suprafaţă este determinată numai de indicele de refracţie al liantului, deci este aproape independentă de lungimea de undă. La sistemele foarte pigmentate problema reflexiei la suprafaţă se complică datorită anomaliilor care intervin. Astfel s-a constatat că la cernelurile de tipar şi de ofset are loc o puternică concentraţie a volumului pigmentului din care cauză reflexia la suprafaţă este foarte influenţată de proprietăţile fizice şi optice ale pigmentului folosit. Anomaliile care se pot ivi sînt explicate în cazul unor pigmenţi prin diagrame.

Schmelzer, H., Farbe Lack, 83, nr. 9, sept. 1977, p. 812—818.

Temperatura de tranziţie a peliculelor de lacuri şi relaţia lor cu structura liantului şi proprietăţile peliculei. Temperatura de tranziţie („Glastemperatur") are mare importanţă în chimia şi fizica polimerilor fiind temperatura în jurul căreia un material macromolecular trece dintr-o stare dură, sticloasă, într-o stare de topitură vîscoasă sau într-un material similar cauciucului. O definiţie simplă a acestei temperaturi poate fi dedusă din dependenţa de temperatură a volumului specific. Poziţia şi domeniul temperaturii de tranziţie determină domeniul de utilizare şi valoarea de întrebuinţare a peliculelor de polimeri înalţi, cum sînt peliculele de lacuri şi de dispersie. Ei sînt strîns legaţi de caracteristicile moleculare ale materialului din care este făcută pelicula. Astfel, introducerea de grupe laterale în macromoleculă poate conduce la o deplasare a poziţiei domeniului temperaturii de tranziţie. La copolimeri, această deplasare poate fi cauzată de eterogenitatea chimică. Influenţă au şi densitatea de reticulare în macromoleculă precum şi interacţiunile pigment/liant la peliculele pigmentate. Poziţia temperaturii de tranziţie depinde de durata de măsurare şi de solicitare; durata şi temperatura sînt mărimi echivalente. De această dependenţă de timp trebuie să se ţină seamă atunci cînd din domeniul temperaturii de tranziţie se trag concluzii asupra comportării peliculelor.

Zosel, A., Farbe Lack, 83, nr. 9, sept. 1977, p. 804—812.

PETROCHIMIE

Compoziţia uleiurilor de motor uzate. Sînt analizate 30 de uleiuri lubrifiante uzate din 20 de state ale S.U.A., în scopul de a ajuta în alegerea tehnologiilor optime de rerafinare. Sînt determinate proprietăţile fizice, chimice şi conţinutul în metale şi fosfor. Analiza compoziţiei urmăreşte în continuare distribuţia semicantitativă a tipurilor de compuşi în fracţiunile saturată, monoaromatică, diaromatică, poliaromatică polară. Deşi cele 30 de probe par a fi similare în compoziţie, pentru cinci dintre acestea analiza s-a efectuat mai detaliat. Rezultatele au arătat, de asemenea, diferenţe nesemnificative. Articolul se distinge prin partea experimentală care face apel la cele mai noi şi potrivite metode de analiză (cromatografie, spectrometrie de masă), care permit estimarea compoziţiei unui ulei pînă la 95% din masa acestuia.

Cotton, F. O., Whisman, M. L., Goetzinger, J. W. şi Reynolds, J. W., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 131—140.

Reducerea consumului de energie în procesele de fabricare a benzinei. Sînt prezentate posibilităţile de selecţie a tehnicilor şi condiţiilor de operare în fabricarea benzinei cu minimalizarea consumului de energie, prin procesele de reformare catalitică, cracare catalitică şi hidrocracare. În reformarea catalitică se recomandă aplicarea presiunilor mai mici, regenerarea continuă a catalizatorului şi înlocuirea cuptoarelor verticale prin cuptoare utilizate în reformarea cu vapori de apă. Sînt expuse căile de optimizare a instalaţiilor de reformare catalitică în funcţiune. De asemenea, sînt discutate aspectele actuale şi caracteristice proceselor de cracare catalitică (optimizarea condiţiilor de reacţie, recuperarea de energie) şi de hidrocracare.

Barbier, J. C., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 85—96.

Piroliza hidrocarburilor. V. Piroliza petrolului şi a unor hidrocarburi petroliere. În prezent are loc o lărgire considerabilă a materiilor prime utilizate pentru piroliză: de la etanul deficitar se trece la benzine şi, în continuare, la fracţiunile medii din ţiţei. Intensificarea proceselor de piroliză este legată de cercetarea acestora în instalaţii de laborator şi pilot, care nu dau întotdeauna rezultate concludente, deoarece materialele de construcţie

a aparatelor exercită adeseori o acţiune de accelerare sau de frînare a proceselor pirolitice. Autori au cercetat piroliza următoarelor materii prime: benzină primară; benzină rafinată de la reformare catalitică; alcani; cicloalcani; ciclopentani; ciclohexani; cicloalchene. Pentru fiecare materie primă cercetată s-a precizat materialul de construcţie adecvat, care prezintă o similitudine maximă cu materialele folosite în industrie.

Bajus, M., Veselý, V. şi Mikulec, J., Ropa Uhle (Bratislava), **19**, nr. 8, aug. 1977, p. 413—418.

CHIMIE ANALITICĂ

Beta-cetoanilide ca reactivi în analizele anorganice. Beta-ceto-anilidele pot fi considerate ca ß-dicetone substituite, dat fiind că aceeaşi grupă participă la chelatare. În determinările gravimetrice şi spectrofotometrice prin extracţie a unui mare număr de ioni de metale şi la separarea lor de ioni străini au fost folosiţi patru asemenea reactivi: acetoacetanilida, benzoilacetanilida, benzoil-*m*-nitroacetanilida şi ciclopentanon-2-carboxianilida. Utilitatea de reactiv gravimetric sau spectrofotometric depinde de natura substituţiei. S-a studiat efectul substituţiei asupra naturii chelaţilor unor derivaţi ai acetoacetanilidei. Au fost elaborate, de asemenea, metode titrimetrice indirecte pentru beriliu, implicînd bromurarea grupei anilidice. Se tratează utilizarea unui tio-derivat a acetotiacetanilidei.

Das Jyotirmoy, J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 1—3, ian.-feb-mart. 1977, p. 278—284.

Noi realizări în domeniul termodifuziunii pe hîrtie cromatografică. A fost elaborată o nouă metodă cromatografică, bazată pe separarea cromatografică pe hîrtie a substanţelor analizate între doi pereţi, avînd temperaturi diferite. Separarea are loc după 40—100 ore. Pentru amestecări binare s-au folosit diferenţe termice de 150°C/20°C şi 100°C/20°C. Metoda s-a dovedit deosebit de precisă în analiza antioxidanţilor; de exemplu, în sistemul tetra-*i*-octil-ditiofosfat de Zn s-a realizat o separare de 100%.

Vámos, E. şi Neumann, E., Ropa Uhle (Bratislava), **19**, nr. 8, aug. 1977, p. 428—434.

Sisteme analitice pentru apă şi ape reziduale. Analizoarele de apă se folosesc atunci cînd trebuie determinaţi mai mulţi parametri pe una şi aceeaşi probă de apă. Se disting metode de imersare, la care senzorii primari ai analizorului se scufundă direct în apă sau în canalizare şi metode de curgere, la care probele sînt luate din apă sau din canalizare cu ajutorul unei pompe de transport şi sînt reintroduse în mod continuu în sistemul colector. Funcţionarea continuă a unor asemenea sisteme analizoare este îngreuiată de contaminarea mai mult sau mai puţin accentuată a probelor de apă şi necesită măsuri speciale pentru a asigura securitatea în funcţionare şi precizia de măsurare o perioadă de timp mai îndelungată. Acurateţea de funcţionare şi de măsurare a sistemului poate fi controlată printr-un dispozitiv automat. La nevoie se prevăd dispozitive de control şi de semnalizare a valorilor limită, iar în unele cazuri aparate pentru transmiterea la distanţă a datelor şi pentru adaptarea lor la computere.

Hilgers, W., Chem. — Ing. — Tech., **49**, nr. 9, sept. 1977, p. 719—725.

O centrifugă cu disc cu dispozitiv optic cu laser pentru analiza granulometrică a dispersiilor de pigmenţi. Pentru stabilirea granulometriei unui pigment se cunosc diferite metode dintre care foarte adecvată s-a dovedit metoda de sedimentare în cîmp centrifugal. Pe parcurs, această metodă a suferit diferite îmbunătăţiri. Într-un procedeu nou, la centrifuga cu disc s-a înlocuit sursa de lumină albă din dispozitivul optic de sedimentare cu un laser. Fasciculul laser monocromatic uşurează o recalculare a valorilor măsurate fotometric în „valori de concentraţie". De exemplu, pentru cercetarea unor pigmenţi albaştri sau verzi se poate folosi, un laser He—Ne cu emisie de 632,8 nm şi o putere iniţială de 0,5 mW. Cu o unitate de măsurare electronică se transformă valorile de transmisie în valori de extincţie, care apoi sînt trecute la un înregistrator y-t. Din curba de extincţie înregistrată pe înregistrator se pot extrage valorile necesare stabilirii curbei de frecvenţă (cu ajutorul unui computer). Eficacitatea metodei este explicată pe baza unor exemple.

Hauser, P. şi Honigman, B., Farbe Lack, **83**, nr. 10, oct. 1977, p. 886—890.

APE REZIDUALE POLUARE

Producţia acidului fosforic de extracţie legată de probleme de protecţie a mediului înconjurător. Se prezintă caracteristicile fundamentale ale producţiei de acid fosforic de extracţie, acordîndu-se o importanţă deosebită problemelor de poluare a mediului înconjurător şi măsurilor ce trebuie luate în vederea reducerii poluării provocate de deşeurile de producţie solide, lichide şi gazoase. Se arată modul de rezolvare a problemei în diferite uzine de acid fosforic din lume şi se prezintă concepţia de proiectare a unei uzine moderne de acid fosforic din Cehoslovacia, avînd o capacitate de 220000 t P_2O_5/an.

Justa, S., Technika v Chemii (Praha), nr. 65, 1977, p. 13—17.

DIVERSE

Grafit — un material de construcţie de viitor. Prin „grafit" se menţionează de obicei materiale din carbon formate practic din carbon elementar pur şi care, datorită proprietăţilor lor deosebite, găsesc multiple aplicaţii în tehnică. Asemenea materiale se obţin prin următoarele metode: a) metode mecanice, după care o pulbere de cărbune este tratată cu un liant şi apoi supusă unui tratament termic; b) degradarea termică a unor polimeri preformaţi; c) separarea fazei gazoase din pirocarbon. Cea mai mare parte din materiale de construcţie din grafit se obţine prin metode ceramice, materia primă fiind fracţiuni granulate sau în pulbere din cocs de petrol iar liantul, fiind asfaltul de gudroane de huilă. Sînt indicate caracteristicile tehnologice ale diferitelor calităţi de grafit, rezistenţa la presiune, îndoire şi tracţiune, proprietăţile chimice importante pentru introducerea grafitului în construcţia de aparate şi în domeniul special de centrale nucleare, precum şi tendinţele de dezvoltare în viitor.

Fitzer, E. şi Heym, M., Chem. Ind., **29**, nr. 9, sept. 1977, p. 527—530.

Meiprograt: un nou liant de tablete. Meiprogatul este o polizaharidă solubilă în apă caldă, care face parte din familia galactomananilor. Există cinci tipuri de meiprogat (30, 60, 90, 120 şi 150) care se deosebesc în ceea ce priveşte viscozitatea, cea mai mică viscozitate avînd meiprogat 30 şi cea mai mare observîndu-se la meiprogat 150. Autorii au studiat eficacitatea de liant a acestor tipuri de meiprogat în comparaţie cu cea a lianţilor obişnuiţi pentru tablete (gumă de salcîm, gumă guar, alginat de sodiu, polivinilpirolidonă). S-a constatat că solicitarea mecanică a tabletelor descreşte în ordinea adaosului de liant: meiprogat 90 — meiprogat 30 = meiprogat 60 — meiprogat 150 — alginat de sodiu — meiprogat 120 — polivinilpirolidonă — gumă guar = gumă salcăm. Acţiunea liantului asupra duratei de descompunere este independentă de viscozitatea şi concentraţia meiprogatului, dar la creşterea viscozităţii şi concentraţiei creşte durata de descompunere. Meiprogat 30, care este cel mai puţin viscos, este cel mai recomandabil deoarece produce sensibile îmbunătăţiri ale proprietăţilor mecanice ale tabletelor cu o minimă creştere a duratei de descompunere. Încercările au fost efectuate pe tablete de lactoză care conţin la 100 părţi lactoză, 1—5 părţi liant şi 16 părţi apă.

Sakr, A. M., Elsabbagh, H. M. şi Kassem, A. A., Pharm. Ind., **39**, nr. 9, sept. 1977, p. 915—918.

Pasivizarea metalelor din materia primă pentru cracare catalitică în strat fluidizat. Firma Phillips Petroleum Co. a întrebuinţat aditivul Phil-Ad CA (solubil în ulei, cu un punct de congelare scăzut, cu un punct de inflamabilitate ridicat, pe bază de Sb), care are rolul de a pasiviza metalele din materia primă în efectul lor de otrăvire a catalizatorului de cracare. Testele au fost făcute pe două instalaţii industriale de cracare catalitică în strat fluidizat care întrebuinţau catalizator „de echilibru". Aditivul îmbunătăţeşte distribuţia produselor de reacţie prin mărirea randamentului în benzină şi prin micşorarea formării de cocs şi hidrogen. De asemenea, măreşte debitul de alimentare şi permite introducerea unei părţi mai mari de fracţiuni reziduale în alimentare. Beneficiul net realizat s-a ridicat la 18000 $/zi. Nu au apărut probleme de poluare sau pericolè în exploatare în urma întrebuinţării aditivului.

Dale, G. H. şi McKay, D. L., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 9, sept. 1977, p. 97—102.

Analiza matematică a relaţiei concentraţie-acţiune. Metodă pentru evaluarea de ED_{50} şi a numărului de centre de legare pe molecula de receptor folosind transformarea logit. Pentru o completă caracterizare a efectului unor medicamente este necesar în farmacologie şi toxicologie să se stabilească o curbă doză-acţiune sau o curbă concentraţie-acţiune. Curba concentraţie-acţiune permite determinarea dozei efective medii (ED_{50}) şi a dozei letale medii (LD50). Pentru calcularea dozei efective medii, autorii au efectuat o analiză a relaţiei concentraţie-acţiune folosind în acest scop legea maselor şi teoria medicament-receptor. Stabilirea dozei efective medii poate fi efectuată numai prin transformare logit, care este posibil să fie compiutată. Pentru reprezentare grafică, se înregistrează concentraţia medicamentului pe o abscisă în scală logaritmică; efectul corespunzător este exprimat ca procente de efect matematic. În continuare se arată că transformarea logit este adecvată şi pentru stabilirea pe cale matematică a numărului de centre de legare a medicamentului pe molecula de receptor.

Hafner, D., Heinen, E. şi Noack, E., Arzneim.-Forsch./Drug-Res., 27 (II), nr. 10, oct. 1977, p. 1871—1873.

Folosirea carburilor metalice contra căldurii, a uzurii şi a coroziunii. Prin sinterizarea carburii de W, Ta sau Ti cu un liant metalic corespunzător (matrice) se obţin piese cu o duritate, o rezistenţă mecanică şi o rigiditate extrem de mare, un coeficient de frecare mic şi o înaltă rezistenţă la uzură şi coroziune. Dezavantajele acestor materiale rezidă în faptul că se pretează numai într-o măsură limitată la confecţionarea unor piese standardizate ca formă şi compoziţie şi la prelucrarea prin aşchiere, avînd totodată şi un preţ ridicat. Carburile sinterizate se divid în două categorii principale: materiale cu matrice de Co şi conţinînd 55—96% WC şi materiale cu matrice din oţel de scule sau alte aliaje şi conţinînd 50% TiC. În cadrul acestora există sute de variante ale compoziţiei, în articol fiind prezentate cîteva tipuri caracteristice. Se trec în revistă principalele forme de livrare, preţurile, compoziţia şi caracteristicile mecanice ale materialelor pe bază de WC şi de TiC, valorile mai semnificative fiind redate sub formă de tabele însoţite de interpretări. Rezistenţa la coroziune a carburilor sinterizate depinde în mare măsură de metalul folosit ca matrice. Se enumeră cîteva din domeniile de utilizare mai importante, cum sînt pistoane de compresor, matrice de presare la rece, lagăre şi ghidaje la computere, electrozi pentru aparatele de eroziune prin scîntei, duze pentru pulverizarea vopselelor, suveici pentru maşinile textile, mori de cărbune, dispozitive pentru prelucrarea hîrtiei, etc.

Baier, A., Adhäsion, 21, nr. 10, oct. 1977, p. 290—292.

Mecanismul molecular al proceselor reologice. Articolul tratează relaţia dintre modelele mecanice şi frecvenţa salturilor moleculare. În lumina modelelor mecanice se analizează dependenţa comportării materialelor de durata de măsurare. Se discută legătura dintre caracteristicile mecanice şi cele electrice. În final se discută problemele intervenite la determinarea dependenţei de temperatură a caracteristicilor reologice.

Ször, P., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 6. iun. 1977, p. 287—291.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

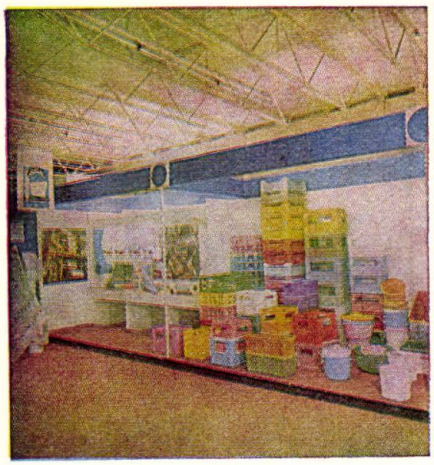
Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

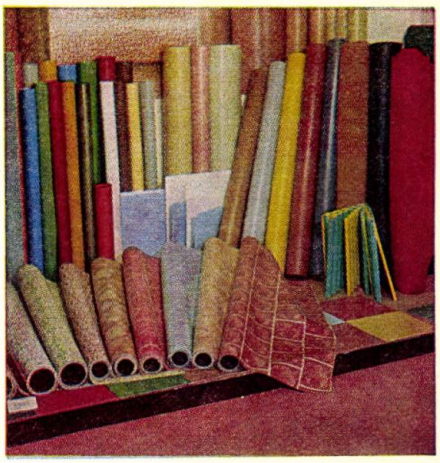
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

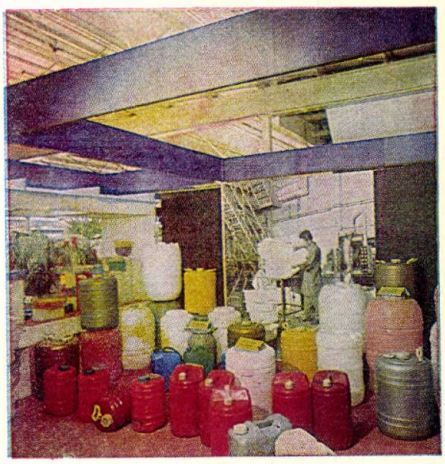
Index 44304

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iaşi and Buzău, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.







The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenţei • Telephone: 49 50 10, 49 50 60
• Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
• P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ-R Bucharest — ROMANIA

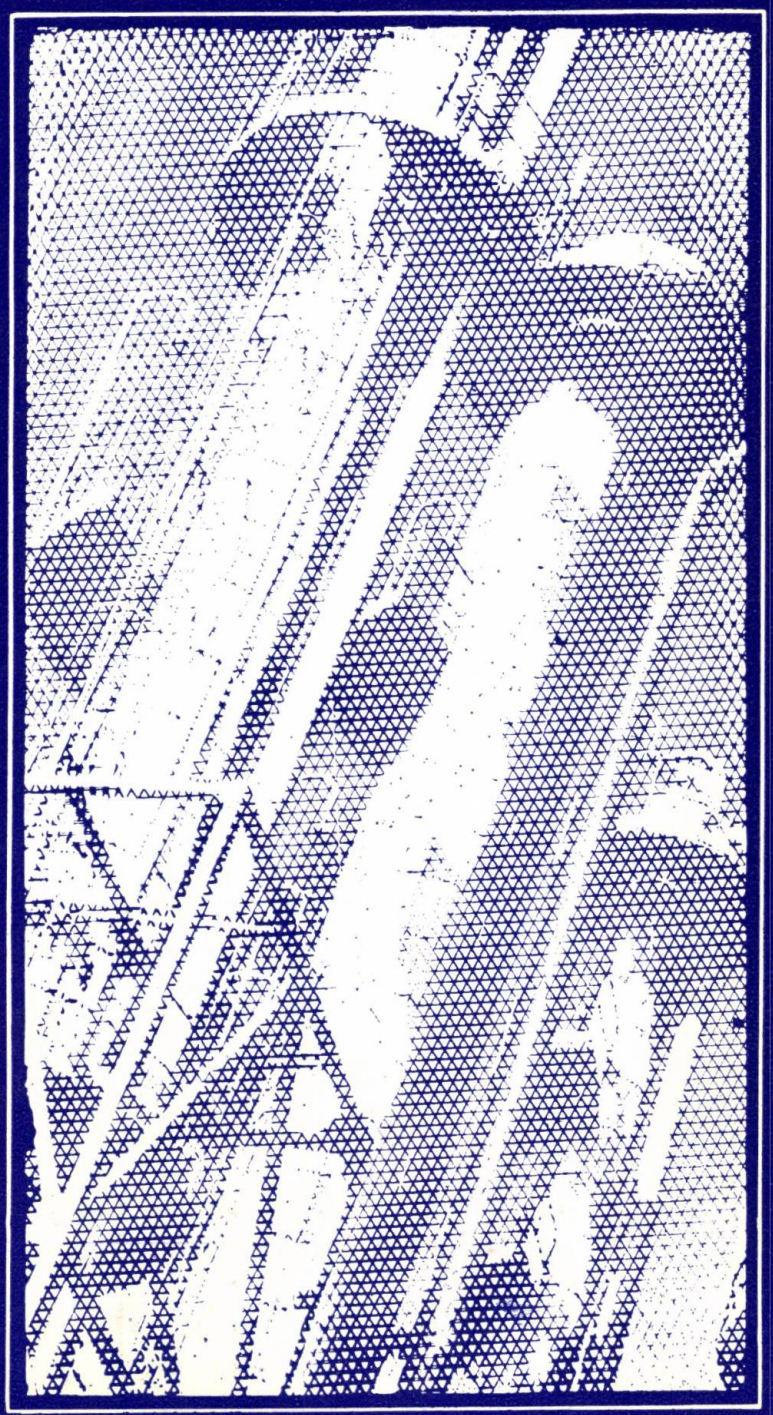
THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

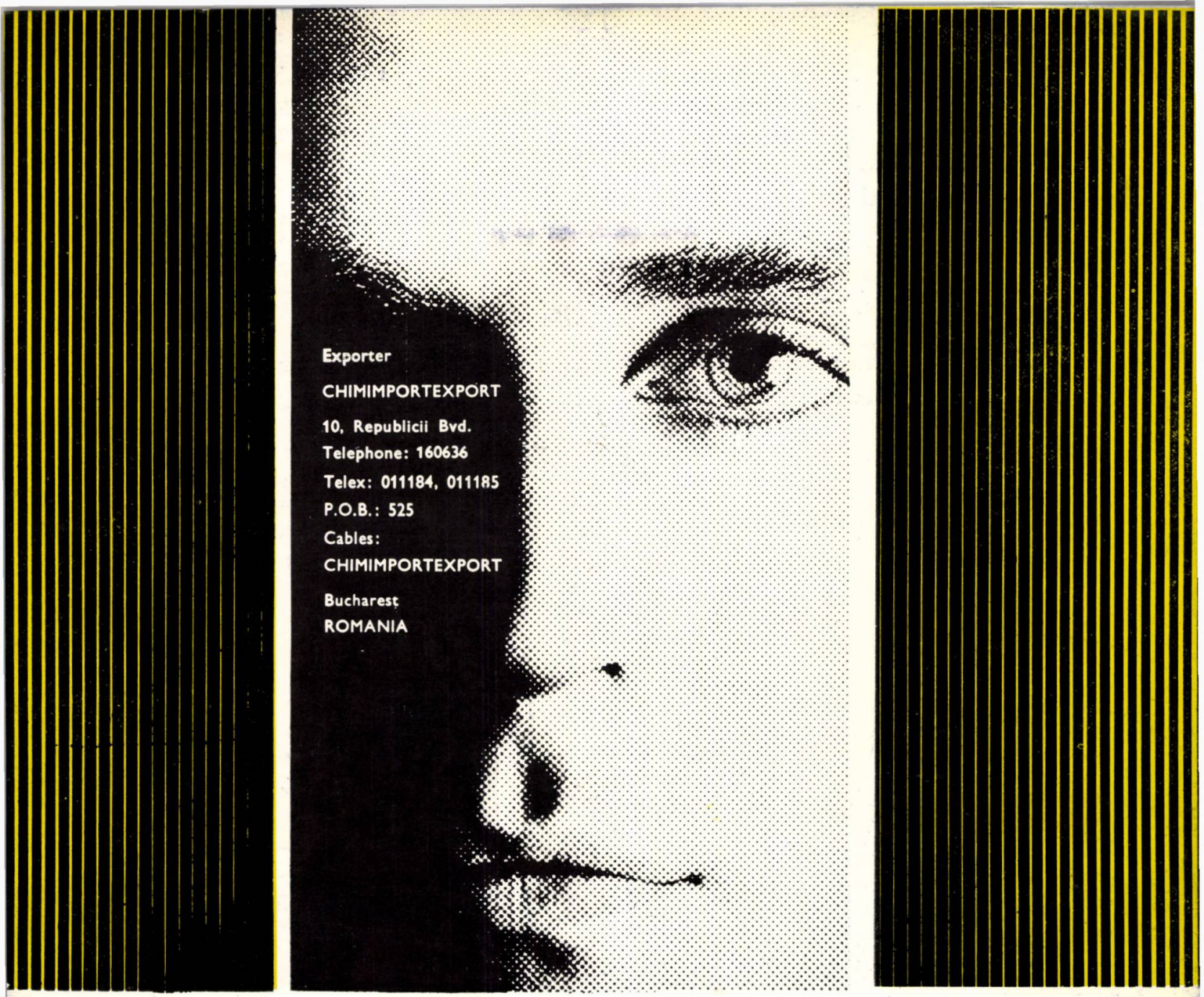
Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA



Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 160636
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT

Bucharest
ROMANIA

The "Colorom"–Codlea and "Sintofarm"–Bucharest Enterprises

produce:

a wide range of dyestuffs and auxiliary products for the leather industry, lacquers, inks and plastics materials industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

DYESTUFFS
Acid
Chrome
Cation
Direct
Reactive
Sulphur
Naphthol
Dispersion
Complex

PIGMENTS

OPTICAL BLEACHING AGENTS

INDULINES

ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTI-DIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

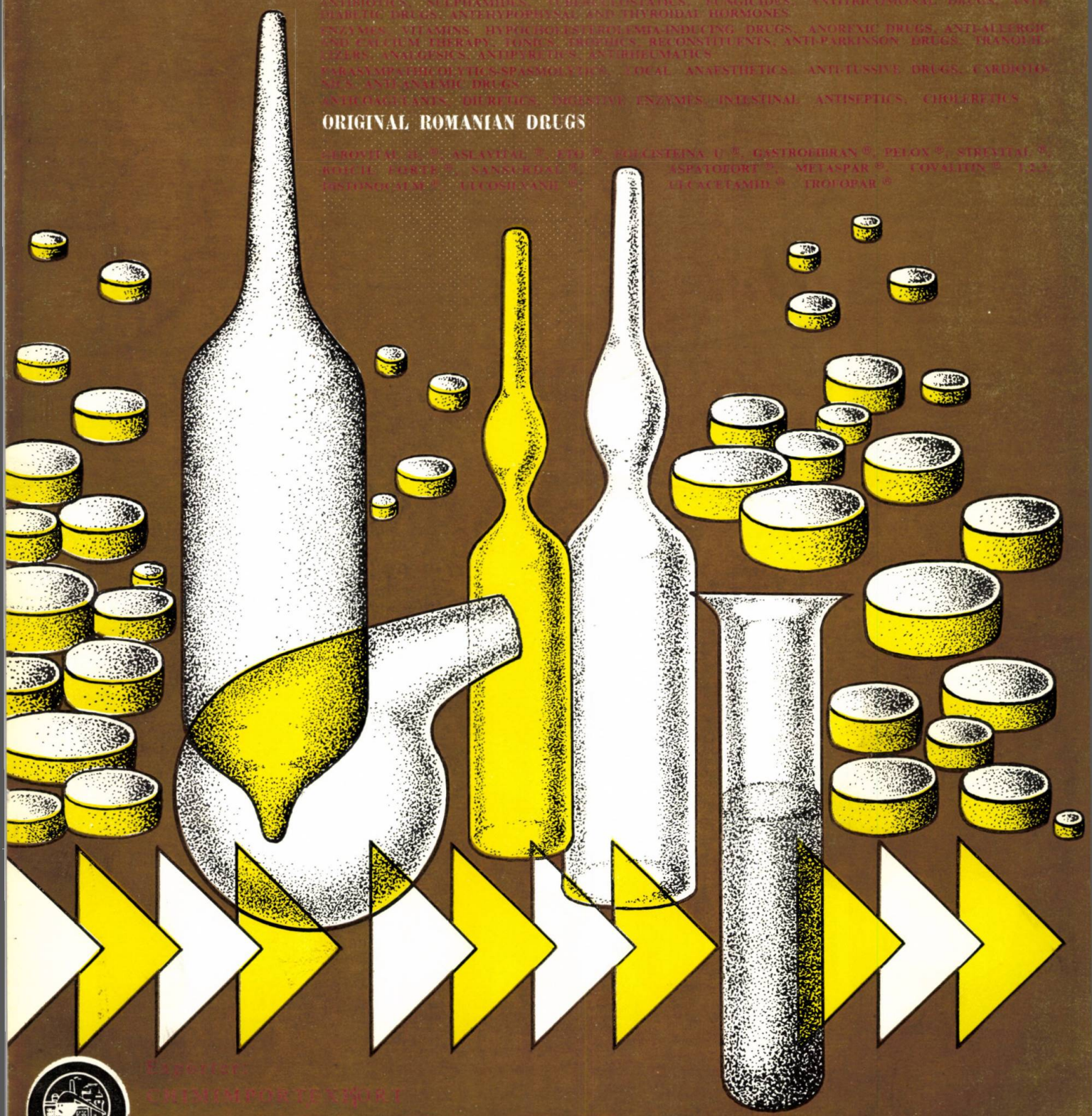
ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

BROVITAL U ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA U ®, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, STREVITAL ®, ROTCIU FORTE ®, SANSURDAL ®, ASPATOFORT ®, METASPAR ®, COVALITIN ® 1,2,3, DISTONOCALM ®, ULCOSILVANIL ®, ULCACETAMID ®, TROFOPAR ®



Magazine
CHIMIMPORTEXPORT
[illegible]
[illegible]

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

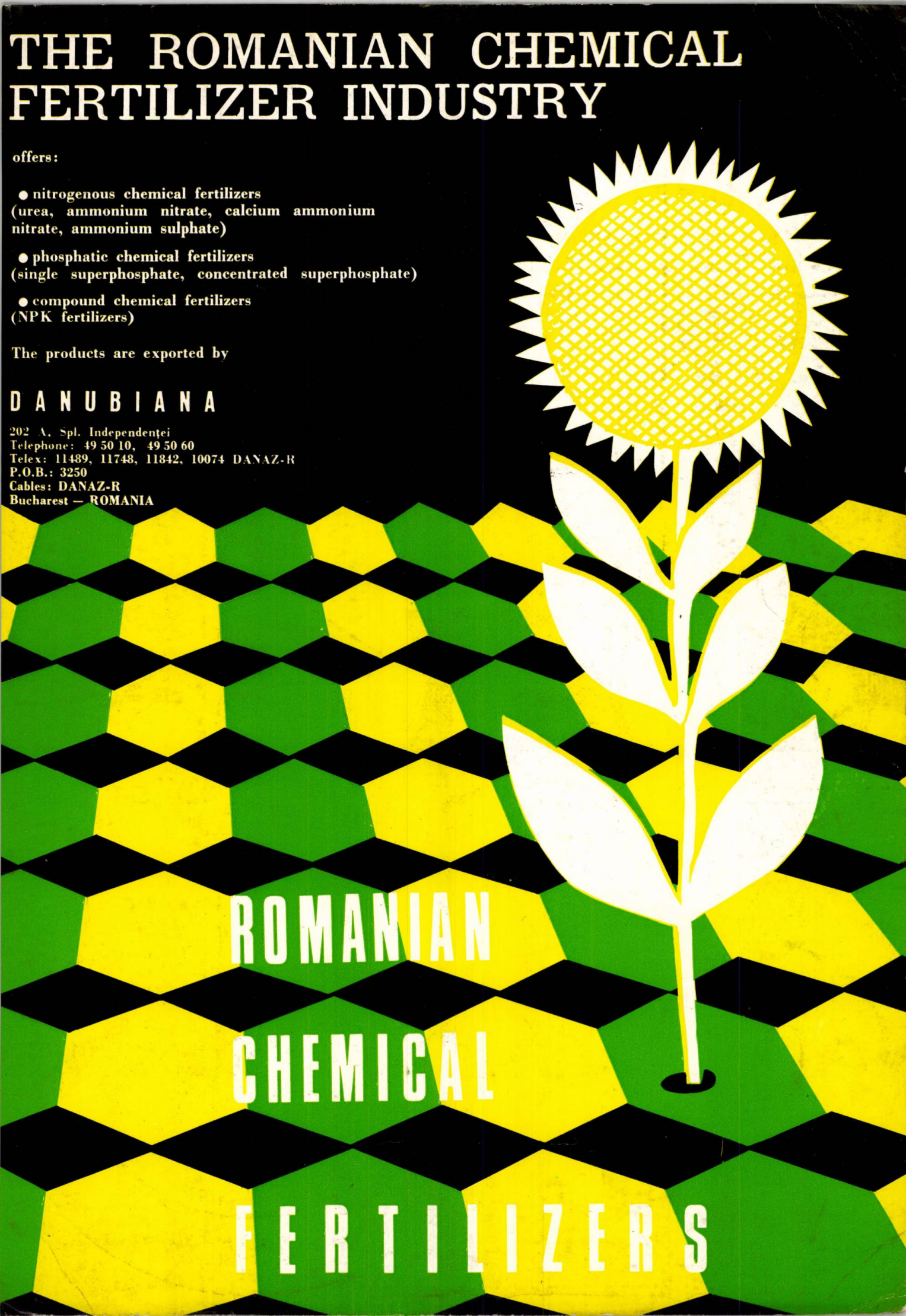
offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 10, 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA



THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

SECOND EDITION

Bucharest-ROMANIA • May 4–12, 1978

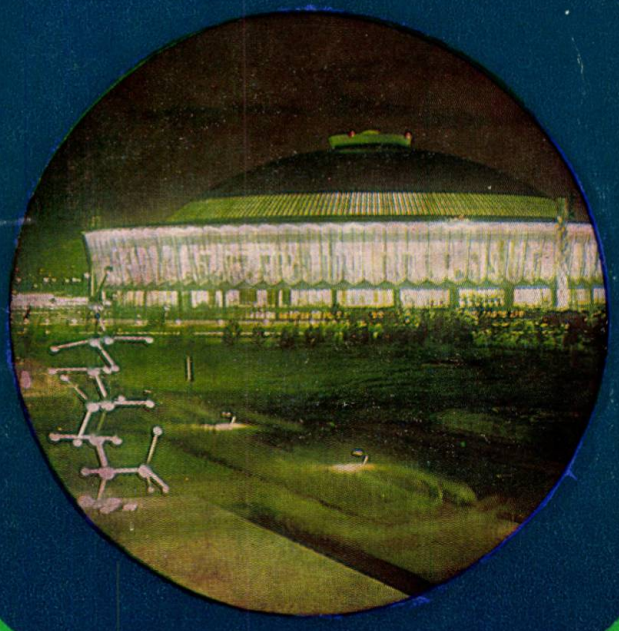
GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature

- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus

- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides)
- Pharmaceuticals, dental material

- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry
- Plastic articles for industrial use and consumer goods, rubber articles, tyres
- Cosmetics and perfumery, soaps
- Oils, lubricants, paraffin, ceresine
- Photographic materials, packings for chemicals



E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

66

aprilie 1978
4
vol. 29 · pag. 289 – 392

RCEUAU 29 (4) 289-392 (1978)

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

Danubiana

It is a partner that asserts itself all over the world

The quality of the goods and the prompt deliveries are the main characteristics of the export programme that covers a great range of products:

CHEMICAL FERTILIZERS: urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, complex fertilizers, diammonium phosphate, superphosphate

TYRES: radial, radial steel and conventional tyres, as well as inner tubes for passenger cars, trucks, tractors, industrial and agricultural vehicles

PROCESSED PLASTIC ITEMS:

PVC — granulates, films, sheetings, floorings, pipes, tubes, profiles, simple and corrugated plates

Polyethylene — blown films, sacks and bags

Polystyrene — thermoformed products

Injection moulded and blown articles — for industry and consumer goods (barrels, cans, baskets, technical parts)

CHEMICAL FIBERS AND YARNS: polyamid, polyester, fibers and yarns; polyacryl fibers, polypropylen fibers; cellulose fibers and yarns

OTHER CHEMICAL ITEMS: sodium nitrate, sodium nitrite, ammonium bicarbonate, butanol, methanol, methyl acetate, butyl acetate, adipic acid, caprolactam, cyanuril chloride.

DANUBIANA — Enterprise for Foreign Trade
202 A, *Splaiul Independenței* • *Bucharest — ROMANIA* • *Telephone:* 49 50 10, 49 50 60; *Telex:* 11489, 11748, 11842, 10074 *DANAZ—R; P.O.B.:* 3915

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

aprilie 1978 • 4 • vol. 29 • pag. 289–392

I. ILIUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Sinteze de argile organofile 293

R. DOBRE

Sinteza diciclohexilaminei 300

E. BURZO, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN și V. TEODORESCU

Soluții solide pe bază de V_2O_5. I. Proprietăți fizice 305

FL. BĂRBULESCU și B. POPESCU

Pasivarea anodică a staniului în NaOH 312

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, J. MANOLACHE, L. PICULESCU și P. IONESCU

Coroziunea fiolelor de sticlă în contact cu soluții de medicamente cu *p*H diferit 316

R. MIHAIL și AL. WOINAROSCHY

Ajustarea constantelor modelelor cinetice. Aplicație la reactorul de piroliză 322

E. ȘANDRU

Considerații asupra transferului de căldură la vaporizarea freonului R-12 în curgere prin tuburi orizontale 327

A. CĂLUȘARU

Componente cinetice și de difuziune în reducerea complecșilor amoniacali și nitrohidroxilaminici ai nichelului 337

GR. POPA și N. DUMITRESCU

Determinarea Zn^{2+} în sistemul ternar Zn^{2+} – 1,10-fenantrolină-eosină BNX din aliaje de aluminiu 342

GH. ZUCHI

Studiul unor complecși ai ionului Cu^{2+} cu reactivi organofosfonici 346

V. DEACONEASA

Aspecte privind posibilitatea determinării prin analiză gaz-cromatografică a unor medicamente 349

M. MUNTEANU

Dinamica transportoarelor vibratoare monomasice cu antrenare cinematică 354

I. OLTEANU, C. MĂRCULESCU și T. IANCU

Considerații privind testarea compensatoarelor lenticulare 366

Perfecționare profesională: Programarea bilanțului termic în instalații tehnologice 374

● Noutăți pe meridiane 379 ● Cronică 292 ● Documentare 385

● Recenzii 385, 289, 326 ● Brevete 321, 365, 378

COPERTA: Combinatul chimic Victoria. Vedere parțială

INHALT

I. ILUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Synthese organophyler Tonerden 293

R. DOBRE

Synthese des Di-zyklo-Hexylamins 300

E. BURZO, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN, V. TEODORESCU

Feste Lösungen auf Grund von V_2O_5 305

FL. BĂRBULESCU, B. POPESCU

Anoden-Passivierung des Sn in NaOH 312

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, J. MANOLACHE, L. PICULESCU, P. IONESCU

Korrosion von Glasampullen in Kontakt mit Medikamentlosungen und unterschiedlichem pH-Wert 316

R. MIHAIL, AL. WOINAROSCHY

Ajustierung der Konstanten kinetischer Modelle. I. Anwendung beim Pyrolisereaktor 322

E. ȘANDRU

Betrachtungen über den Wärmetransfer während der Freonverdampfung beim Durchfliessen waagerechter Röhren 327

A. CĂLUȘARU

Kinetische-und Diffusions-Komponenten bei der Reduktion von Ammoniakal – und Nitrohydroxylamin – Komponenten des Nickels. 337

GR. POPA, N. DUMITRESCU

Spektrofotometrische Bestimmung des Zinks in Aluminiumlegierungen anhand eines ternären Systems von Zn^{2+} – 1,10-Phenantrolin-Eosin BNX 342

GH. ZUCHI

Untersuchung einiger Komplexverbindungen des Cu^{2+} – Ions mit organischen Phosphor-Reagenzien. 346

V. DEACONEASA

Aspekte über Möglichkeiten der gaschromatographischen Bestimmung einiger Medikamente 349

M. MUNTEANU

Dynamik monomassiver Rütteltransporter mit kinematischem Antrieb 354

I. OLTEANU, C. MĂRCULESCU, T. IANCU

Betrachtungen über Linsenkompensator-Tests 366

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

TITELBILD: Chemisches Kombinas, Victoria. Teilansicht.

SOMMAIRE

I. ILUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Synthèses d'argiles organophiles 293

R. DOBRE

La synthèse de la dicyclohexylamine 300

E. BURZO, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN, V. TEODORESCU

Solutions solides à base de V_2O_5 305

FL. BĂRBULESCU, B. POPESCU

La passivation anodique du Sn dans le NaOH 312

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, J. MANOLACHE, L. PICULESCU, P. IONESCU

La corrosion des fioles de verre au contact de solutions de médicaments à *p*H différent 316

R. MIHAIL, AL. WOINAROSCHY

L'ajustement des constantes des modèles cinétiques. I. Application au réacteur de pyrolyse 322

E. ȘANDRU

Considérations sur le transfert de chaleur à la vaporisation du fréon lors de l'écoulement à travers des tubes orizontaux 327

A. CĂLUȘARU

Components cinétiques et de diffusion dans la réduction des complexes amoniacaux et nitrohydroxylaminés du nickel. 337

GR. POPA, N. DUMITRESCU

La détermination spectrophotométrique du zinc des alliages d'aluminium à l'aide du système ternaire Zn^{2+} – 1,10 – phénanthroline-eosine BNX 342

GH. ZUCHI

Etude de certains complexes de l'ion Cu^{2+} avec des réactifs organophosphoriques 346

V. DEACONEASA

Aspects concernant la possibilité de la détermination de certains médicaments par chromatographie à gaz 349

M. MUNTEANU

La dynamique des transporteurs vibrateurs monomassifs à entraînement cinématique 354

I. OLTEANU, C. MĂRCULESCU, T. IANCU

Considérations sur l'essai des compensateurs lenticulaires 366

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Chimique de Victoria. Vue partie i.

CONTENTS

I. ILUȚĂ, I. DRIMUȘ, M. PREDA

Organophilic Clay Syntheses 293

R. DOBRE

The Synthesis of Dicyclohexylamine 300

E. BURZO, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN, V. TEODORESCU

Solid Solutions Based on V_2O_5 305

FL. BĂRBULESCU, B. POPESCU

Anodic Passivation of Tin in NaOH 312

M. ZAHARESCU, E. BĂRBULESCU, G. JITIANU, J. MANOLACHE, L. PICULESCU, P. IONESCU

The Corrosion of Glass Phials in Contact with Medicine Solutions of Different pH Values 316

R. MIHAIL, AL. WOINAROSCHY

Adjusting the Kinetic Model Constants. Application to the Pyrolysis Reactor 322

E. ȘANDRU

Considerations on the Heat Transfer at the Vaporization of Freon Flowing through Horizontal Tubes 327

A. CĂLUȘARU

Kinetic and Diffusio n Components in the Reduction of Ammoniacal and Nitrohydroxylaminic Nickel Complexes 337

GR. POPA, N. DUMITRESCU

The Spectrophotometric Determination of Zinc in Aluminium Alloys Using the Ternary System Zn^{2+} — — 1,10 — Phenanthroline — BNX Eosine 34_2

GH. ZUCHI

A Study of Some Compounds of the Ion Cu^{2+} with Organo-Phosphoric Reagents 346

V. DEACONEASA

Aspects concerning the Possibility of Determining Some Pharmaceutical Products by Gas-Chromatography 349

M. MUNTEANU

The Dynamics of Kinematically Driven Monomassical Vibrators 354

I. OLTEANU, C. MĂRCULESCU, T. IANCU

Considerations Concerning the Testing of Lenticular Compensators 366

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România

COVER: The Victoria Chemical Combine. Patiel View

СОДЕРЖАНИЕ

И. ИЛИУЦЭ, И. ДРИМУШ, М. ПРЕДА

Синтез органофильных глин 293

Р. ДОБРЕ

Синтез дициклогексиламины 300

Е. БУРЗО, Л. СТЭНЕСКУ, И. АРДЕЛЯНУ и В. ТЕОДОРЕСКУ

Твёрдые растворы содержащие V_2O_5 305

ФЛ. БЭРБУЛЕСКУ и Б. ПОПЕСКУ

Анодная пассивация Sn в NaOH 312

М. ЗАХАРЕСКУ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Г. ЖИТИАНУ, Ж. МАНОЛАКЕ, Л. ПИКУЛЕСКУ, П. ИОНЕСКУ

Коррозия стеклянных ампул в контакте с растворами медикаментов при разных значениях *p*H 316

Р. МИХАИЛ и АЛ. ВОИНАРОСКИ

Подгонка констант кинетических моделей. Применение к пиролизному реактору 322

Е. САНДРУ

Некоторые соображения о теплопередаче при испарении фреона текущего по горизонтальным трубам 327

А. КЭЛУШАРУ

Кинетические и диффузионные компоненты в восстановлении аммиачных и нитрогидроксиловых комплексов никеля 337

ГР. ПОПА, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрофотометрическое определение цинка в алюминиевых сплавах с использованием тройной системы Zn^{2+} — 1,10-фенантролин-еозин ВИК 342

Г. ЗУКИ

Изучение некоторых комплексов иона Cu^{2+} с фосфорганическими реактивами 346

В. ДЕАКОНЯСА

Соображения по поводу возможности газовохроматографического определения некоторых медикаментов 349

М. МУНТЯНУ

Динамика одномассовых вибрационных транспортёров с кинематическим приводом 354

И. ОЛТЯНУ, К. МЭРКУЛЕСКУ, Т. ЯНКУ

Некоторые соображения по поводу испытания линзовых компенсаторов 366

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратитьс я по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România,

ОБЛОЖКА: Химический комбинат в Виктория. Деталь

Înaltele cote ale creației științifice și tehnice în industria chimică

„Un rol deosebit de important în mersul înainte al societății socialiste românești îl au dezvoltarea științei și tehnicii, cultivarea spiritului de creație propriu, a mîndriei de a aduce o contribuție originală prețioasă la progresul rapid al patriei noastre și la patrimoniul cunoașterii universale".

NICOLAE CEAUȘESCU

Concepția originală românească privind modul în care știința și tehnologia modernă stimulează progresul și civilizația, dezvoltarea economiei noastre naționale s-a manifestat plenar, la începutul lunii aprilie a.c., în cadrul „Săptămînii științei și tehnicii românești", organizată sub înaltul patronaj al secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Creația tehnico-științifică de masă, puternic stimulată de Festivalul național „Cîntarea României", s-a constituit în această săptămînă într-un bilanț grăitor al realizărilor obținute în activitatea de cercetare și inginerie tehnologică.

Șirul manifestărilor din cadrul „Săptămînii științei și tehnicii românești" a fost inaugurat prin participarea tovarășului Nicolae Ceaușescu, a tovarășei Elena Ceaușescu și a celorlalți tovarăși din conducerea de partid și de stat la deschiderea oficială a „Expoziției naționale a creației științifice și tehnice". Prin îndelungi aplauze și ovații, numeroasa asistență, cei prezenți — muncitori, cercetători, proiectanți, alți specialiști, studenți și elevi, au dat expresie sentimentelor de recunoștință și aleasă stimă față de secretarul general al partidului, pentru atenția sa deosebită acordată orientării și progresului rapid al activității de cercetare științifică și inginerie tehnologică, în concordanță cu cerințele soluționării eficiente a problemelor de bază ale dezvoltării economice în etapa actuală, de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate.

Expoziția, care a ocupat cele trei niveluri ale pavilionului central din complexul expozițional din Piața Scînteii, precum și spații neacoperite, a reunit peste 9 000 de produse și tehnologii noi. În acest cadru, secretarul general al partidului s-a întîlnit cu un mare număr de cercetători, proiectanți, cadre didactice, specialiști, muncitori, conducători de ministere, centrale și întreprinderi, purtînd un viu și fructuos dialog de lucru în probleme deosebit de importante privind măsurile ce trebuie luate în vederea participării mai hotărîte și eficiente a maselor de oameni ai muncii la activități de creație științifice și tehnologice, la soluționarea obiectivelor complexe cu care este confruntată înfăptuirea programelor de dezvoltare economică și socială a țării.

Creația științifică și tehnică din industria chimică, ramură de vîrf a economiei naționale, în care se evidențiază deosebit de pregnant rezultatele efortului de cercetare și inginerie tehnologică depus de institutele de profil, în strînsă colaborare cu unitățile productive, a ocupat în cadrul expoziției un rol de frunte. Importanța mare pe care o au cercetarea științifică și dezvoltarea tehnologică în acest domeniu a fost ilustrată semnificativ de rezultatele obținute în cadrul Institutului central de chimie. Această prestigioasă unitate științifică a țării a furnizat documentații pentru asimilarea, în anul trecut, a 1500 produse noi și reproiectate.

Prezentînd secretarului general al partidului principalele realizări și obiective, ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, a evidențiat succesele obținute în direcția înfăptuirii programelor de valorificare superioară a resurselor naturale și crearea de noi înlocuitori sintetici, valorificarea subproduselor și deșeurilor, a minereurilor sărace, perfecționarea proceselor tehnologice.

Tovarășului Nicolae Ceaușescu i s-a raportat că în acest cincinal, în domeniul industriei chimice, se vor realiza circa 330 noi obiective, unde vor fi aplicate 490 de tehnologii moderne, la finalizarea cărora cercetarea și proiectarea proprie dețin o pondere de 85%. Examinarea exponatelor, aprecierea caracteristicilor lor calitative a relevat, totodată, preocuparea colectivelor de cercetare și inginerie pe linia sporirii continue a eficienței economice a producției, a diminuării progresive a importurilor, a creării de posibilități mult mai largi pentru diversificarea exportului.

Un loc important în cadrul activității de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică în domeniul chimiei l-au ocupat atragerea în colective de profil a unui număr sporit de muncitori cu înaltă calificare și cadre tehnice cu pregătire medie, creșterea numărului de inventatori și inovatori în unitățile productive, orientarea mai pregnantă a activității lor în direcția soluționării celor mai stringente probleme ale înnoirii producției.

În cadrul „Expoziției naționale a creației științifice și tehnice", au atras atenția în mod deosebit numeroase tehnologii în premieră, realizate la nivel mondial, produse noi de înaltă calitate menite să înlocuiască pe cele din import, aducînd astfel mari economii și beneficii — toate acestea, creații ale unităților Institutului central de chimie și ale întreprinderilor productive din industria chimică.

În suita manifestărilor dedicate științei și tehnicii românești, în afară de expoziție mai consemnăm lucrările simpozionului „Bilanț și perspective în activitatea de creație științifică și tehnică de masă" și ale Plenarei Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie. Participanții la dezbateri au subliniat justețea orientărilor date de Congresul al XI-lea și Conferința Națională ale partidului cu privire la rolul ce revine științei și tehnologiei în dezvoltarea economică și socială a țării.

La încheierea „Săptămînii științei și tehnicii românești" a avut loc ședința comună a Biroului Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și a Comisiei centrale de organizare a acțiunii de stimulare a participării maselor la creația științifică și tehnică în cadrul Festivalului național „Cîntarea României".

Într-o atmosferă de înalt patriotism, participanții au adoptat textul telegramei adresate Comitetului Central al Partidului Comunist Român, secretarului general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în care se spune, între altele: „Dînd glas profundului nostru atașament față de politica internă și externă a partidului, în numele tuturor tovarășilor noștri de muncă din întreaga țară, ne angajăm în fața conducerii partidului, a dumneavoastră, iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, să facem totul spre a îndreptăți încrederea și sprijinul ce ni se acordă, să muncim cu și mai mult elan, cu îndrăzneală și pasiune revoluționară pentru înfăptuirea Programului aprobat de Congresul al XI-lea și a hotărîrilor Conferinței Naționale ale partidului, pentru afirmarea cu putere a revoluției tehnico-științifice în viața națiunii noastre socialiste și înălțarea pe noi culmi de progres și civilizație a scumpei noastre patrii, Republica Socialistă România".

ION ILIUȚĂ
IOSIF DRIMUȘ
MARIA PREDA

Sinteze de argile organofile

II. Studiul influenței parametrilor de reacție asupra procesului de organofilizare*

D.C. 666.32:661.182.05

The paper represents a continuation of previous authors'works. The influence of several parameters on the organophilization process is presented. These parameters are: the nature of the inorganic support, the nature of the cationic tenside, the concentration of the cationic tenside, the temperature and the reaction time. The organophilic degree is assessed by measuring the colloidal stability of the organophilic bentonite suspension in gas-oil and the viscosity of the respective suspension. The final part of the paper deals with the working out of a technological manufacturing process of organophilic bentonites by means of which 250 kg of such bentonites have been synthetized for various purposes.

În prima parte a articolului [1] s-au prezentat materiile prime și cercetările preliminare privind stabilirea unui mod de lucru adecvat. În această lucrare se va arăta care este influența mai multor parametri asupra procesului de organofilizare a argilelor.

Ținînd seamă de constatările făcute în experimentările preliminare, s-a trecut la studiul organofilizării argilelor variind cîte un singur parametru, și păstrîndu-i constanți pe ceilalți, pentru a se putea vedea care este influența acestuia asupra proprietăților produsului final rezultat.

Modul de lucru pentru sinteze a fost următorul: s-a suspendat în apă bentonita, s-au separat prin decantare nisipul și alte impurități nehidratabile, după care s-a realizat activarea suspensiei cu Na_2CO_3 anhidru sau cristalizat. Paralel s-a neutralizat tensida cationică diluată în apă, cu HCl concentrat, la 60—70°C, timp de 0,5 h pînă la $pH = 7,5—8$. S-a obținut astfel clorhidratul tensidei, care s-a mai putut dilua cu apă pînă cînd această soluție micelară a avut suficientă fluiditate pentru a curge. S-a încălzit suspensia de bentonită activată pînă la 60—80°C și, sub agitare s-a introdus în porțiuni mici, timp de 0,5 h, cantitatea de tensidă necesară, după care s-a mai păstrat, la aceeași temperatură și sub agitare, încă 1,5 h; au urmat apoi filtrarea, uscarea la 100—105°C și măcinarea produsului pînă la finețea dorită, preferabil 4—10 μm.

Proprietățile organofile ale argilelor modificate s-au studiat prin determinarea stabilităților coloidale ale unei suspensii de argilă în motorină după 24 și 48 ore, în funcție de concentrația suspensiei, și prin determinarea viscozităților suspensiilor respective. Ambele criterii de apreciere sînt la fel de importante, ținînd seamă de proprietățile cerute unor astfel de substanțe.

Motorina utilizată pentru realizarea suspensiilor a avut caracteristicile conform STAS 240—66 (tabelul 1).

Tabelul 1

CÎTEVA CARACTERISTICI ALE MOTORINEI UTILIZATE

Nr. crt.	Caracteristica	Valoarea
1	Punct de congelare, °C	−25
2	Cifră de iod, $gI_2/100$ g	4
3	Viscozitate cinematică, cSt	7,5
4	Viscozitate dinamică, cP	6
5	Densitate la 15°, g/cm^3	0,853
6	Distilare inițială, °C	240
	50%	300
	90%	350
	final	360
7	Punct de inflamabilitate, °C	65

1. Influența naturii suportului anorganic

Pentru cercetările prezentate în continuare s-au utilizat bentonite de: Orașu-Nou (1), Valea Chioarului (2), Gurasada (3), Răzoare (4), Sîntimbru (5), Ilovița (6) și tensidele nr. 1 și 4.

Valorile comparative ale stabilităților coloidale sînt redate în figura 1. Se constată că diferitele tipuri de bentonite se comportă diferit remarcîndu-se bentonitele nr. 1, 2 și 5. De asemenea, se mai observă faptul că tensida nr. 4 (fig. 1 a) conferă stabilități coloidale mai mari decît tensida nr. 1 (fig. 1 b), precum și faptul că după o staționare de 48 de ore a suspensiei de bentonită organofilă în motorină stabilitățile coloidale sînt mai mari decît după o staționare de 24 h. Explicația acestui fenomen constă în faptul că, în timp, are loc o „maturare" a suspensiei, producîndu-se o „umflare" mai accentuată a particulelor de bentonită organofilă ceea ce duce la creșterea stabilității coloidale.

Determinîndu-se viscozitățile suspensiilor respective cu viscozimetrul Höpler, s-au alcătuit graficele din figura 2, de unde se constată, de asemenea, comportări diferențiate. Se observă o corelație între stabilități și viscozități, în sensul că șarjele cu stabilități ridicate dau și viscozități ridicate.

* Prima parte a apărut în Rev. Chim. 29, nr. 1, 1976, p. 17.

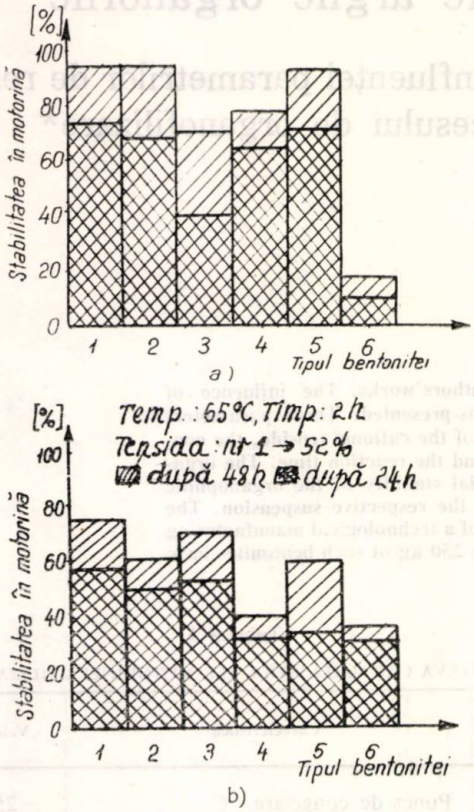


Fig. 1. Stabilitatea suspensiilor de bentonită organofilă în motorină, la concentrația de 5%, în funcție de tipul bentonitei.

2. Influența concentrației suspensiei de bentonită în apă

În vederea realizării în bune condiții a schimbului cationic ce are loc în procesul de organofilizare, bentonita naturală trebuie să fie cît mai bine hidratată, astfel ca distanța dintre planuri, în direcția axei *c*, să fie cît mai mare, pentru a permite intrarea cationului organic cu dimensiuni mult mai mari în raport cu cationul anorganic. Hidratarea respectivă este cu atît mai bună cu cît diluția este mai mare. Din motive economice, nu se poate lucra, însă, la orice diluție, productivitatea unui aparat trebuind să se situeze peste anumite limite minime.

Bentonita naturală conține, în diferite proporții (5—40%), nisip liber și alte impurități. În general, prezența acestuia nu deranjează. În procesul de organofilizare, însă, acestea trebuie îndepărtate, ele comportîndu-se ca un steril ce îngreuiază însăși desfășurarea procesului. Sterilul nu este hidrofil și se poate separa de restul bentonitei prin sedimentare în apă, în timp ce particulele de bentonită rămîn în suspensie, avînd o viteză de sedimentare mult inferioară celei a nisipului. Separarea prin această metodă este eficientă, depinzînd de viscozitatea suspensiei, care, la rîndul ei, este în funcție de concentrația bentonitei în apă.

Se impune, deci, stabilirea unei anumite concentrații, în așa fel încît separarea nisipului să fie posibilă, permițînd procesului de organofilizare să aibă loc. În acest caz, fabricarea industrială devine economică. Lucrînd cu bentonită naturală, atît neactivată cît și activată, separarea nisipului are loc diferit, și anume suspensia de bentonită neactivată are viscozitatea mai mică (fig. 3), permițînd o bună separare a nisipului la concentrații de 12—14%. La bentonitele activate cu Na_2CO_3, viscozitatea fiind mai mare, o separare eficientă are loc la concentrații de sub 8%. Influența concentrației de bentonită în apă asupra proprietăților organofile ale produsului final este redată în graficul din figura 4. După cum se poate observa, la o diluție mai mare de 6% gradul de organofilizare crește nesemnificativ, în timp ce la o concentrație de peste 8%, scăderea este mai pronunțată.

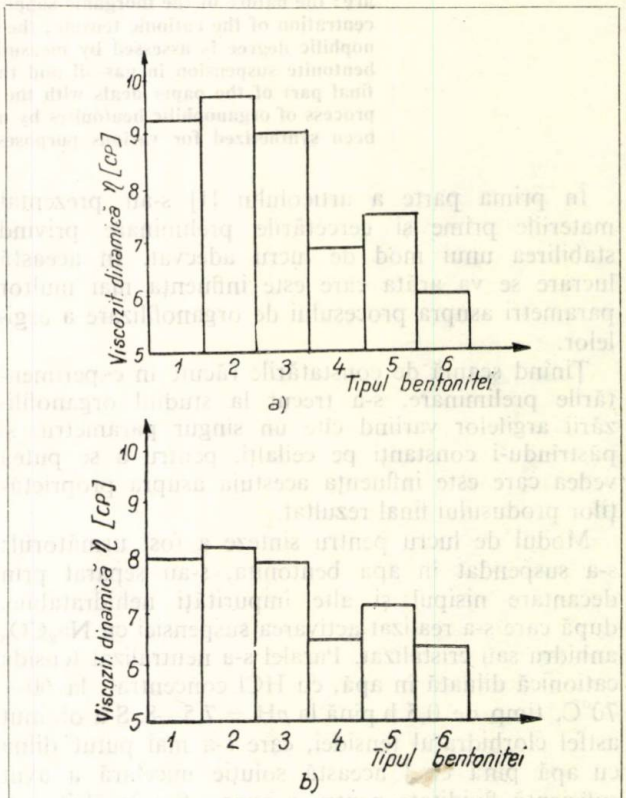


Fig. 2. Viscozitatea suspensiilor de bentonită organofilă în motorină, la concentrația de 5%, în funcție de tipul bentonitei.

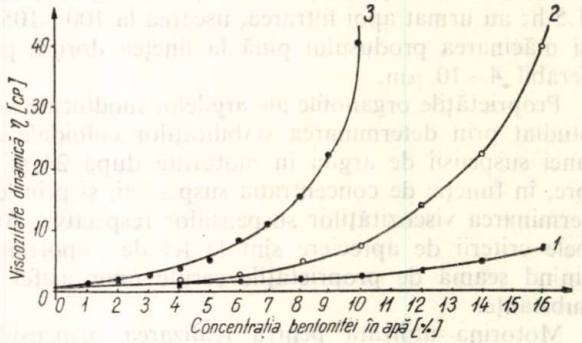


Fig. 3. Variația viscozităților suspensiilor apoase de bentonită în funcție de concentrație:
1 — bentonita nr. 1; *2* — bentonita nr. 2; *3* — bentonita nr. 1 activată cu 3% Na_2CO_3.

Ţinînd seamă şi de condiţia separării nisipului, se ajunge la concluzia că în cazul unui proces industrial se recomandă o concentraţie a bentonitei în apă de 6—8%.

3. Influenţa naturii tensidei cationice

Tensidele utilizate se pot clasifica în două moduri:

a) după numărul de grupări aminice în moleculă:

— monoamine;

— diamine;

b) după natura şi mărimea radicalului hidrocarbonat.

Utilizînd bentonitele şi tensidele descrise anterior, influenţa acestora din urmă este redată în graficele din figura 5. În figura 5 *a* este redat gradul de organofilizare a bentonitei de Valea Chioarului utilizînd seria aminelor alifatice superioare cu 12, 14, 16 şi 18 atomi de carbon în moleculă, sub formă de clorhidraţi. După cum se poate constata, nu există o variaţie anumită a gradului de organofilizare cu mărimea restului hidrocarbonat al moleculei: aminele C_{12} şi C_{16} sînt slabi agenţi, în timp ce amina C_{14} este un bun agent de organofilizare.

Amina C_{18} este un agent de organofilizare mediu, faţă de celelalte amine unitare; comparativ, însă, cu tensida nr. 4, care este un amestec de amine alifatice C_{16}—C_{18}, predominant C_{18} (64% C_{18} şi 36% C_{16}), amina C_{18} este mult inferioară. În figurile 5 *b*, *c*, *d*, se prezintă gradul de organofilizare a trei tipuri de bentonite tratate cu diferite tenside cationice. Se constată că nu sînt diferenţe sensibile în ceea ce priveşte comportarea celor trei bentonite utilizate. Cele şase tenside utilizate se pot împărţi în două categorii:

— cu acţiune eficientă: tensidele nr. 4, 6,1;

— cu acţiune slabă: tensidele nr. 11, 2, 13.

Comportările respectivelor tenside se pot explica astfel: tensidele nr. 4 şi nr. 6 sînt amestecuri de amine alifatice superioare cu radical hidrocarbonat preponderent C_{18}, respectiv C_{12}, şi cu un oarecare grad de nesaturare; prin structura lor şi prin modul de aranjare între straturile argilei, ele conferă acesteia proprietăţi organofile. Tensida nr. 6 cu un lanţ hidrocarbonat mai scurt are proprietăţi organofile ceva mai slabe. Tensida nr. 1, datorită structurii ciclice şi ramificate a restului hidrocarbonat, conferă de asemenea un grad de organofilie mai scăzut, datorită împiedicărilor sterice la dispunerea între plăcuţele de bentonită. Tensida nr. 11, o amină etoxilată, are radicalul mai hidrofil decît celelalte, datorită grupărilor etoxi din structura sa, şi astfel proprietăţile organofile sînt mult inferioare, în timp ce tensida nr. 2 are radicalul hidrocarbonat prea mic. Referitor la tensida nr. 13, o sare cuaternară de amoniu, comportarea ei este oarecum curioasă, în literatura de specialitate aceste substanţe fiind indicate, în primul rînd, ca agenţi de organofilizare. Substanţa cu care s-a lucrat a fost din import şi nu i s-au determinat structura şi puritatea.

Din punct de vedere economic, cele mai ieftine sînt (bineînţeles dintre cele eficiente) tensidele nr. 4 şi nr. 1. Se recomandă totuşi tensida nr. 4.

Din analiza datelor prezentate în graficele 5 *e*, *f*, *g*, unde se testează diaminele ca agenţi de organofilizare, se constată că faţă de monoamine diaminele sînt agenţi de organofilizare mult mai slabi. Această comportare este normală dacă ne gîndim că pentru a se conferi proprietăţi organofile unei argile este necesar ca la suprafaţa ei să fie ancorate cît mai multe resturi hidrocarbonate raportate la un acelaşi număr de sarcini pozitive echivalente cu sarcinile negative pe care le posedă argila.

Dacă la monoamine fiecare sarcină pozitivă — ionul de amoniu — aduce cu sine un radical alchil (naftenic), în cazul diaminelor un radical lung este adus de două sarcini pozitive, astfel că la acelaşi număr de sarcini negative ale argilei, prin saturarea completă a acestor sarcini cu cationii organici ai diaminei, se aduc de două ori mai puţini radicali

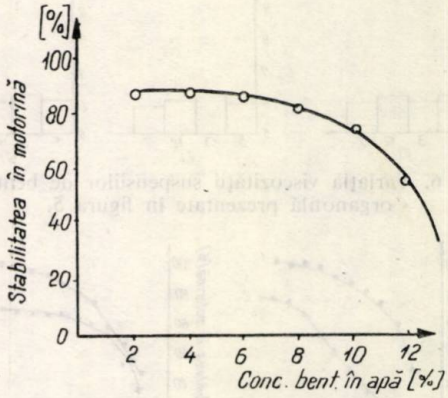


Fig. 4. Influenţa concentraţiei de bentonită nr. 1, activată cu 3% Na_2CO_3 în suspensie apoasă, asupra stabilităţii bentonitei organofile 2,5% în motorină; tensida utilizată nr. 4.

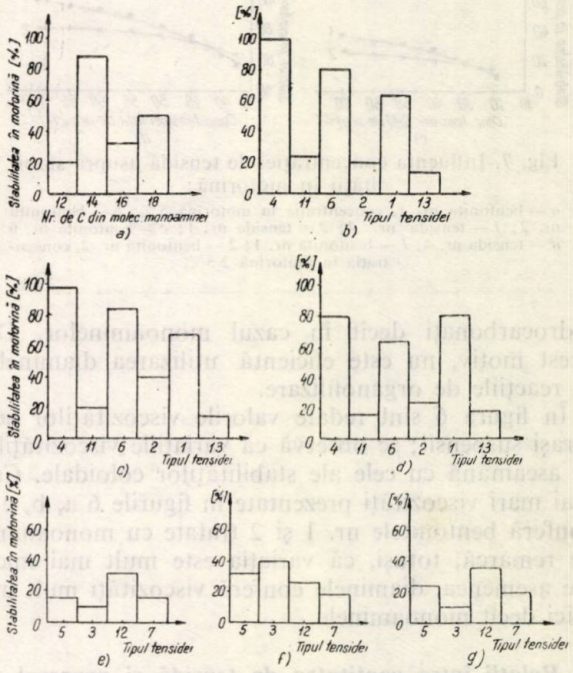


Fig. 5. Influenţa naturii tensidei cationice asupra stabilităţii unei suspensii de 5% bentonită organofilă în motorină:

a — bentonita nr. 2 cu monoamine alifatice primare pure; *b*, *c*, *d* — bentonita nr. 1, 2, 3 cu monoamine neunitare; *e*, *f*, *g* — bentonitele nr. 1, 2, 3 cu diamine neunitare.

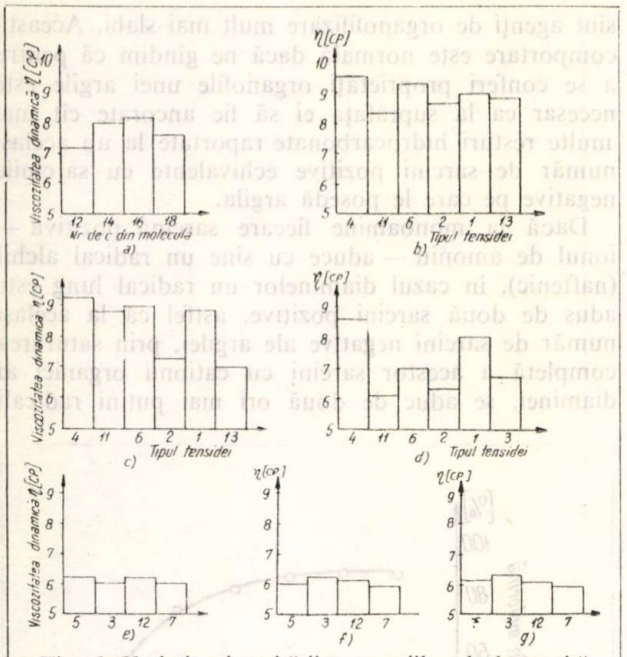


Fig. 6. Variaţia viscozităţii suspensiilor de bentonită organofilă prezentate în figura 5.

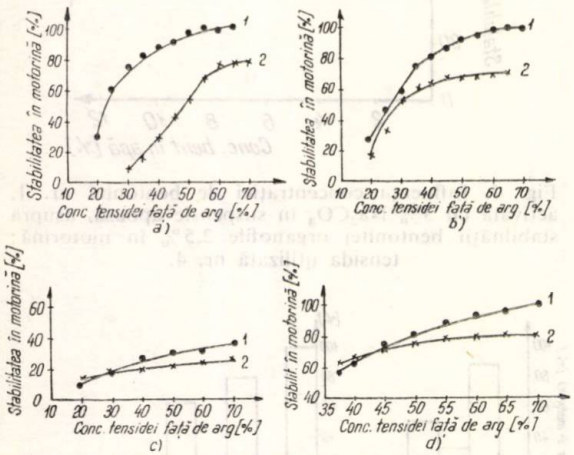


Fig. 7. Influenţa concentraţiei de tensidă asupra stabilităţii în motorină:

a — bentonita nr. 1, concentraţie în motorină 5%; *b* — bentonita nr. 2; *1* — tensida nr. 4; *2* — tensida nr. 1; *c* — bentonita nr, 6 *d* — tensida nr. 4; *1* — bentonita nr. 1; *2* — bentonita nr. 2, concentraţia în motorină 2,5%.

hidrocarbonaţi decît în cazul monoaminelor. Din acest motiv, nu este eficientă utilizarea diaminelor în reacţiile de organofilizare.

În figura 6 sînt redate valorile viscozităţilor aceloraşi suspensii; se observă că variaţiile viscozităţilor se aseamănă cu cele ale stabilităţilor coloidale. Cele mai mari viscozităţi prezentate în figurile 6 a, b, c le conferă bentonitele nr. 1 şi 2 tratate cu monoamine. Se remarcă, totuşi, că variaţia este mult mai mică. De asemenea, diaminele conferă viscozităţi mult mai mici decît monoaminele.

4. Relaţii între cantitatea de tensidă şi procesul de organofilizare

Un parametru important privind calitatea bentonitelor organofile îl constituie proporţia în care se adaugă tensida cationică, faţă de argila naturală sau faţă de produsul final obţinut.

Variaţia gradului de organofilie în funcţie de cantitatea de tensidă utilizată este prezentată în graficele din figura 7. Tensidele luate în lucru au fost cele care au dat rezultate bune în experimentări: tensidele nr. 1 şi nr. 4. După cum se constată din figura, 7, există o strînsă legătură între cantitatea de tensidă folosită şi gradul de organofilie. Pentru bentonita nr. 1 tratată cu tensida nr. 4 o variaţie mai netă apare în jurul valorii de 35—40%, iar peste valoarea de 50—55% curba se aplatizează, tinzînd către valoarea maximă (fig. 7 a). La bentonita nr. 2, valoarea maximă se obţine la o concentraţie a tensidei de 60%. Cu tensida nr. 1, gradul de organofilie este ceva mai redus, dar suficient pentru a putea fi utilizată în diferite domenii ale economiei.

În figura 7, *c* este prezentat gradul de organofilie al bentonitei nr. 6, din care rezultă că acestă bentonită nu se organofilizează decît într-o mică măsură. Totuşi, aceasta nu a fost abandonată, deoarece i s-au descoperit unele proprietăţi care o fac suscep-

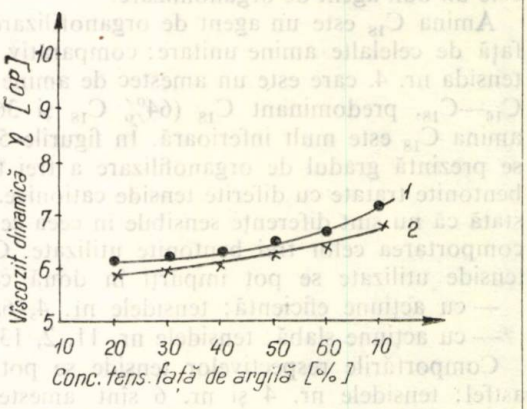


Fig. 8. Influenţa concentraţiei de tensidă asupra viscozităţii unei suspensii de 5% în motorină din bentonita nr. 6, organofilizată cu tensida nr. 4 (curba 1) şi cu tensida nr. 1 (curba 2).

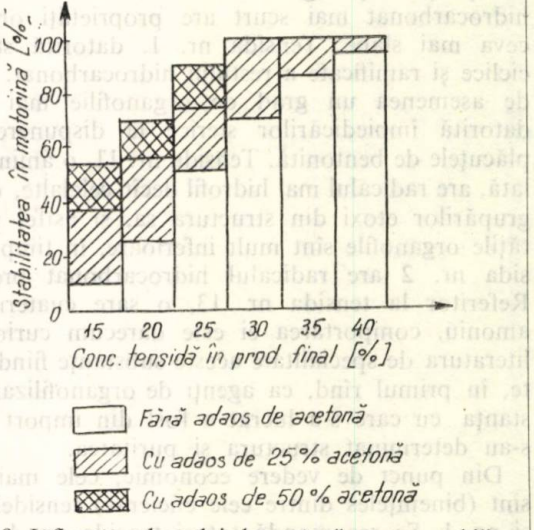


Fig. 9. Influenţa adaosului de acetonă asupra stabilităţii suspensiei de 2,5% a bentonitei nr. 1 cu tensida nr. 4, în motorină.

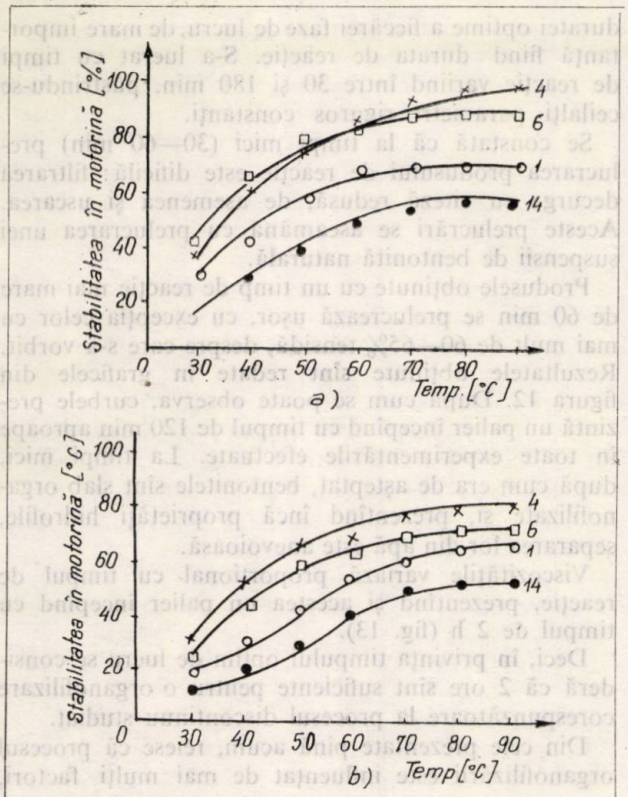


Fig. 10. Influenţa temperaturii asupra stabilităţii coloidale la organofilizarea cu diferite tenside:
a — bentonita nr. 1, concentraţia tensidei 65%; *b* — bentonita nr. 2 concentraţia tensidei 50%.

tibilă de a fi utilizată într-un important domeniu, acela al protecţiei mediului înconjurător.

În figura 7, *d* s-a redat stabilitatea bentonitei nr. 1 şi nr. 2 organofilizate cu tensida nr. 4, la o concentraţiei a bentonitei în motorină de numai 2,5%, avînd în vedere că la utilizarea acestora în diferite scopuri industriale este economic să se utilizeze o concentraţie cît mai mică. Se poate observa că la o concentraţie de peste 55% tensidă cationică în raport cu argila, chiar la concentraţia de 2,5% stabilitatea suspensiei este de peste 80%.

În concordanţă cu cele arătate, şi viscozităţile suspensiilor cresc cu creşterea procentului de tensidă utilizată. Creşterea aceasta este mai pronunţată la bentonitele nr. 1 şi nr. 2 şi mai redusă la bentonita nr. 6, aşa după cum se poate vedea din figura 8.

Unii autori [2, 3] susţin că un grad de organofilie maxim se obţine atunci cînd argila este tratată cu o cantitate de tensidă mai mică sau egală cu capacitatea de schimb a argilei. Cercetările efectuate de autorii acestui studiu după modul propriu de lucru nu au confirmat aceste afirmaţii.

Pentru bentonita de Oraşu-Nou (nr. 1) cu o capacitate totală de schimb de 49 meg/100 g argilă, utilizînd tensida nr. 4 cu masă moleculară medie 233, ar fi fost necesară o cantitate de 11,4 g amină la 100 g argilă.

În cercetările preliminare se arată că la aceste concentraţii se reduc numai proprietăţile hidrofile, dar proprietăţile organofile nu cresc suficient pentru a le face capabile să rămînă suspendate într-un mediu organic. Pentru o bună organofilizare este nevoie, deci, de cantităţi sporite de tensidă, din care o parte este adsorbită prin forţe electrostatice la suprafaţa straturilor de argilă, iar restul este adsorbită la suprafaţa argilei prin forţe mai slabe, de tip van der Waals, pînă la o saturare totală a suprafeţelor straturilor de bentonită cu molecule organice; această saturare este mult superioară capacităţii de schimb (50—60% faţă de 11—12%).

Cantităţile suplimentare de tensidă adăugată nu mai sînt adsorbite şi rămîn în apă sub formă de micele, care produc neajunsurile de care s-a vorbit anterior.

O confirmare a ipotezei expuse este că la examinarea compotării suspensiilor de bentonită organofilă în motorină sau ulei, la temperaturi ridicate, se constată o oarecare scădere a proprietăţilor organofile, fapt explicat prin „desorbţia" unei părţi de amină din cea mai slab legată, favorizată de temperatura ridicată, în acest fel diminuîndu-se proprietăţile organofile.

Pentru îmbunătăţirea stabilităţii suspensiilor de bentonită organofilă în motorină s-a încercat să se utilizeze un „activator", şi anume acetona — un compus puternic polar — care se presupune că intră prima între straturile de bentonită, le îndepărtează şi astfel permite mai uşor accesul moleculelor mai

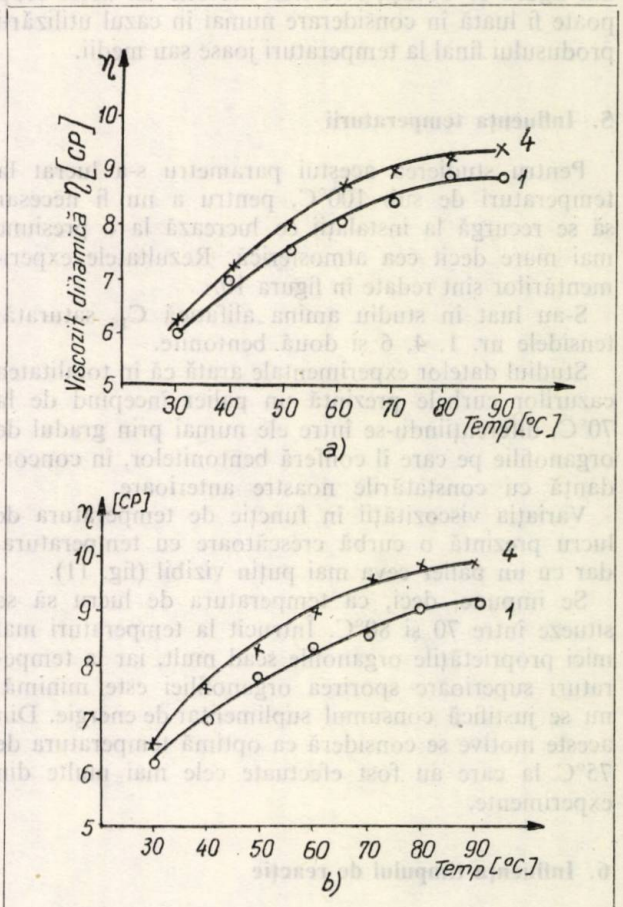


Fig. 11. Influenţa temperaturii asupra viscozităţii suspensiilor la organofilizarea cu diferite tenside:
a — bentonita nr. 1; *b* — bentonita nr. 2.

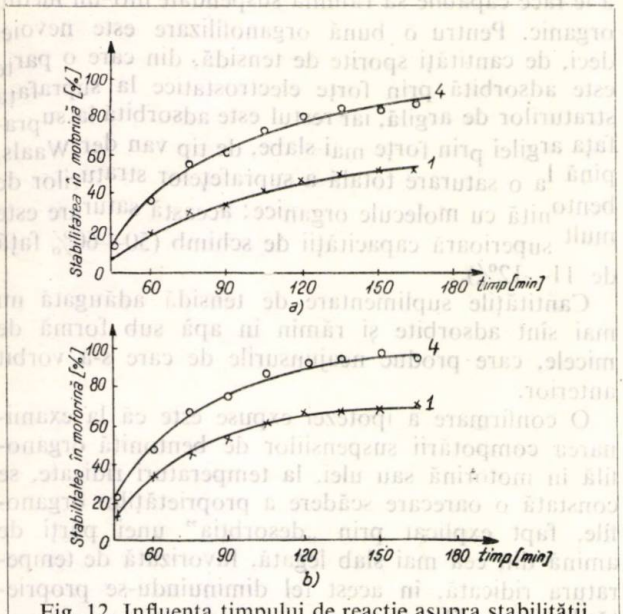


Fig. 12. Influenţa timpului de reacţie asupra stabilităţii la organofilizare cu tensidele nr. 1 şi 4:
a — bentonita nr. 2; *b* — bentonita nr. 1.

mari de hidrocarburi. S-a utilizat acetona în proporţie de 25 şi 50% faţă de bentonită, constatîndu-se ameliorarea stabilităţii, aşa cum se poate constata din figura 9. Totuşi, folosirea acetonei în acest scop poate fi luată în considerare numai în cazul utilizării produsului final la temperaturi joase sau medii.

5. Influenţa temperaturii

Pentru studierea acestui parametru s-a lucrat la temperaturi de sub 100°C, pentru a nu fi necesar să se recurgă la instalaţii ce lucrează la o presiune mai mare decît cea atmosferică. Rezultatele experimentărilor sînt redate în figura 10.

S-au luat în studiu amina alifatică C_{18} saturată, tensidele nr. 1, 4, 6 şi două bentonite.

Studiul datelor experimentale arată că în totalitatea cazurilor curbele prezintă un palier începînd de la 70°C, diferenţiindu-se între ele numai prin gradul de organofilie pe care îl conferă bentonitelor, în concordanţă cu constatările noastre anterioare.

Variaţia viscozităţii în funcţie de temperatura de lucru prezintă o curbă crescătoare cu temperatura, dar cu un palier ceva mai puţin vizibil (fig. 11).

Se impune, deci, ca temperatura de lucru să se situeze între 70 şi 80°C. Întrucît la temperaturi mai mici proprietăţile organofile scad mult, iar la temperaturi superioare sporirea organofiliei este minimă, nu se justifică consumul suplimentar de energie. Din aceste motive se consideră ca optimă temperatura de 75°C la care au fost efectuate cele mai multe din experimente.

6. Influenţa timpului de reacţie

Pentru ca un proces tehnologic discontinuu să fie cît mai eficient, ciclul de fabricaţie trebuie să fie cît mai scurt, şi astfel productivitatea instalaţiei mărită. Din acest motiv este necesară cunoaşterea duratei optime a fiecărei faze de lucru, de mare importanţă fiind durata de reacţie. S-a lucrat cu timpi de reacţie variind între 30 şi 180 min, păstrîndu-se ceilalţi parametri riguros constanţi.

Se constată că la timpi mici (30—60 min) prelucrarea produsului de reacţie este dificilă: filtrarea decurge cu viteză redusă, de asemenea şi uscarea. Aceste prelucrări se aseamănă cu prelucrarea unei suspensii de bentonită naturală.

Produsele obţinute cu un timp de reacţie mai mare de 60 min se prelucrează uşor, cu excepţia celor cu mai mult de 60—65% tensidă, despre care s-a vorbit. Rezultatele obţinute sînt redate în graficele din figura 12. După cum se poate observa, curbele prezintă un palier începînd cu timpul de 120 min aproape în toate experimentările efectuate. La timpi mici, după cum era de aşteptat, bentonitele sînt slab organofilizate şi, prezentînd încă proprietăţi hidrofile, separarea lor din apă este anevoioasă.

Viscozităţile variază proporţional cu timpul de reacţie, prezentînd şi acestea un palier începînd cu timpul de 2 h (fig. 13).

Deci, în privinţa timpului optim de lucru se consideră că 2 ore sînt suficiente pentru o organofilizare corespunzătoare la procesul discontinuu studiat.

Din cele prezentate pînă acum, reiese că procesul organofilizării este influenţat de mai mulţi factori,

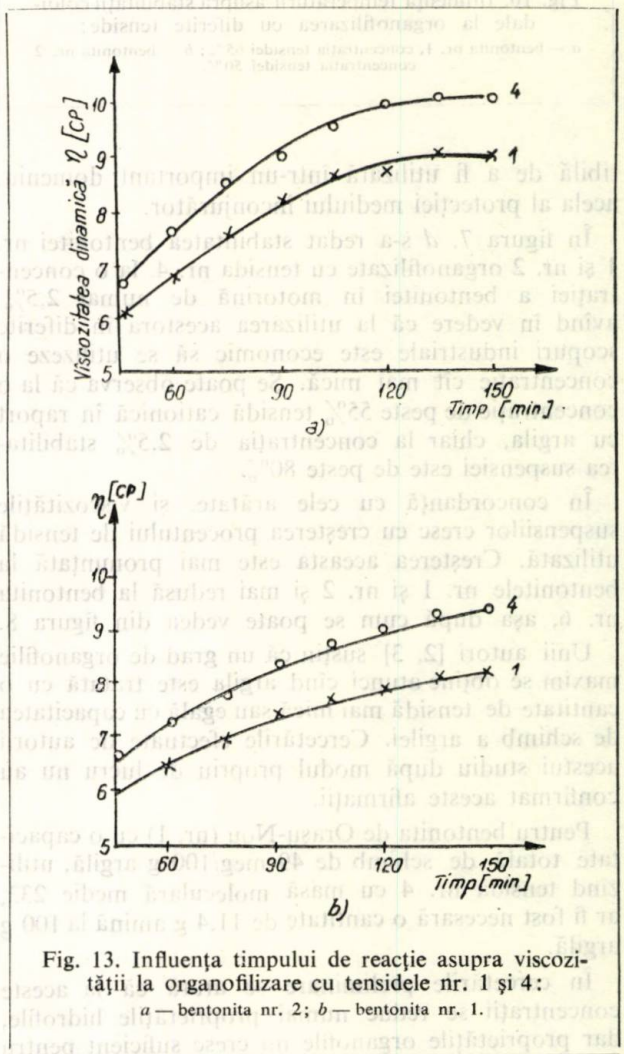


Fig. 13. Influenţa timpului de reacţie asupra viscozităţii la organofilizare cu tensidele nr. 1 şi 4:
a — bentonita nr. 2; *b* — bentonita nr. 1.

astfel că pentru a se determina influenţa acestora au fost necesare aproximativ 250 de experimente de laborator.

După stabilirea condiţiilor de lucru s-a elaborat un proces tehnologic şi s-au efectuat şarje micropilot pe instalaţie metalică (aproximativ 1 kg produs/şarjă), precum şi şarje-pilot. S-au obţinut în total aproximativ 250 kg de diferite sorturi de bentonite organofile, care au fost experimentate în diverse domenii, constatîndu-se că pot avea diverse întrebuinţări [4, 5].

7. Concluzii

1. Se prezintă influenţa mai multor parametri asupra procesului de organofilizare a argilelor.

2. Cu parametrii stabiliţi, s-a elaborat un proces tehnologic de fabricare a argilelor organofile.

3. S-au sintetizat în instalaţii micropilot şi pilot cantităţile de argile organofile necesare utilizării lor în diferite domenii.

4. S-au găsit utilizări certe ale argilelor organofile sintetizate, care vor înlocui importul unor produse similare.

Bibliografie

1. Iliuţă, I., Drimuş, I. şi Preda, M. Rev. Chim., 29, nr. 1, 1978, p. 17
2. Ovcearenko, N. V. şi Gudovici, N. V., Bentonitovie glini Ukrainî, Izd. AN U.R.S.S., 1960.
3. Uskovia, E. T. Kol. J. **24**, 1961, p. 469.
4. Drimuş, I. şi Jliuţă J. Rev. chim. **26**, nr. 11, 1975, p. 908
5. Drimuş, I., Popescu, F., Iliuţă, J., şi Anal., Mine, petrol, gaze, **28**, nr. 3, 1977, p. 148.

* * *

recenzie

DUTKAI E. P.: **Coloane cu umplutură în tehnologia chimică,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.

Deşi coloanele cu umplutură reprezintă în prezent o pondere mică din totalul de coloane utilizate la scară industrială în procesele de separare (fracţionare, absorbţie şi extracţie), în anumite domenii şi în anumite condiţii ele sînt totuşi de preferat.

Cu toate progresele realizate în acest domeniu, credem că este încă prematur să se vorbească despre o confruntare la scară industrială între coloanele cu umplutură şi cele cu talere. Nu acelaşi lucru se poate spune în cazul operaţiilor la scară de laborator sau pilot industrial, unde coloanele cu umplutură sînt predominante, datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă. Este însă foarte adevărat că în lume există tendinţa de a se apela mai des, în anumite cazuri, la coloanele cu umplutură, datorită caracteristicilor deosebit de avantajoase ale umpluturilor oferite de diverşi producători.

În lucrarea „Coloane cu umplutură în tehnologia chimică", apărută în Ed. tehnică, în seria inginerie chimică, se face o trecere în revistă extrem de detaliată a problemelor legate de calculul şi utilizarea coloanelor cu umplutură. În acelaşi timp, lucrarea reprezintă o încercare de sistematizare a multiplelor date şi relaţii de calcul din literatură, specifice acestor tipuri de coloane.

Lucrarea conţine 11 capitole consacrate diverselor aspecte ale coloanei cu umplutură şi ale transferului de masă în procesele de fracţionare, absorbţie şi extracţie lichid-lichid.

În primul capitol sînt prezentaţi factorii de care trebuie să se ţină seama în alegerea tipului de coloană (cu umplutură sau cu talere), precum şi tipurile de umplutură cu toate caracteristicile geometrice şi hidrodinamice.

Capitolul 2 face o trecere în revistă a diferitelor relaţii de calcul al căderii de presiune în stratul de umplutură străbătut de un fluid şi de două fluide în contracurent şi echicurent.

În capitolele 3 şi 4 sînt prezentate aspectele teoretice privind fenomenul de înecare a coloanei şi de reţinere de lichid în sistemul gaz—lichid şi lichid—lichid. Pentru ambele sisteme sînt prezentate şi corelaţiile empirice de calcul al vitezei de înecare.

Capitolul 5 este consacrat distribuţiei lichidului, şi anume: teoria distribuţiei lichidului şi determinarea experimentală a distribuţiei acestuia, debitul minim de udare şi suprafaţa udată a umpluturii etc.

Capitolele 6 şi 7 se ocupă cu transferul de masă în curgerea ideală şi neideală a fazelor în sistem gaz (vapori) — lichid, respectiv lichid—lichid. Sînt prezentate teoriile transferului de masă, metodele de determinare experimentală şi relaţiile de calcul al coeficienţilor individuali şi globali de transfer de masă, relaţiile de calcul al înălţimii unităţii de transfer etc.

Capitolele 8, 9 şi 10 sînt consacrate celor trei procese de separare: absorbţia, fracţionarea şi extracţia lichid—lichid. Sînt tratate problemele legate de aspectul practic al transferului de masă în aceste procese: calculul numărului de unităţi de transfer, înălţimea unităţii de transfer (IUT), înălţimea echivalentă a unui taler teoretic (IETT) etc.

Ultimul capitol, intitulat „Variabile indefinite", se referă la anumiţi „factori necorelaţi" care nu au putut fi incluşi în corelaţille matematice de calcul şi care pot conduce, în cazul cînd nu se ţine seama de ei, la abateri de la comportarea normală a coloanei. În finalul capitolului se prezintă o serie de reguli şi recomandări pentru proiectarea acestor tipuri de coloane (calculul diametrului, al căderii de presiune, al înălţimii de umplutură etc.).

În ansamblu, lucrarea corespunde pe deplin scopului urmărit, dînd rezolvare celor mai multe dintre problemele care se pun în alegerea, proiectarea şi exploatarea coloanelor cu umplutură. Prezenţa în lucrare a exemplelor numerice de calcul conferă acesteia o valoare practică.

Deşi lucrarea se bazează pe o bibliografie bogată şi actuală, lipsa lucrărilor consacrate ale lui V. Kafarov este nejustificată.

Fără a diminua meritele lucrării, se apreciază ca o lipsă faptul că aceasta, atît de laborioasă, nu abordează transpunerea la scară a datelor de laborator, extrem de importantă în obţinerea de date cît mai precise necesare proiectării coloanelor industriale. Faptul că autorul nu foloseşte în lucrare noţiuni consacrate în literatura română de specialitate şi cunoscute de cei care lucrează în domeniul separării (de exemplu, raport de reflux în loc de raţie de reflux), constituie un impediment, nu însă major. Prin conţinut şi prin modul de prezentare, lucrarea reprezintă un material documentar valoros şi un îndreptar de lucru atît pentru cercetători, cît, mai ales, pentru inginerii proiectanţi, care îşi desfăşoară activitatea în domeniul proceselor de separare.

C. STRĂTULĂ

ROMANIȚA DOBRE

Sinteza diciclohexilaminei

D.C. 547.592.2:620.197.2

Dicyclohexylamine and its salts has lately presented ever more applicability fields including the utilization as volatile corrosion inhibitor with high efficiency. The paper discusses the main synthesis methods of dicyclohexylamine described in literature and briefly compares them from the economic viewpoint in order to eventually achieve a small-tonnage production.

În ultimul timp diciclohexilamina și derivații ei au aplicabilitate în domenii tot mai variate. Substanțe derivate ale diciclohexilaminei sînt întrebuințate ca intermediari în fabricarea insecticidelor, coloranților, emulgatorilor, iar în ultimele două decenii constituie materia primă pentru sinteza unor inhibitori volatili de coroziune, cu eficacitate ridicată.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune, în general, și a inhibitorilor volatili de coroziune, în special, constituie o metodă modernă de protecție a suprafețelor. Folosirea inhibitorilor de coroziune permite realizarea unei economii de timp și de material, ceea ce a făcut ca din anul 1945, cînd a apărut primul inhibitor volatil pe piața mondială, și pînă în prezent, efortul de sinteză și întrebuințare a acestora să fie în plin progres.

Lucrarea își propune să treacă în revistă principalele date de literatură privind sinteza diciclohexilaminei și să compare pe scurt, din punct de vedere economic, metodele de obținere.

Principalele metode de sinteză se pot grupa astfel:

1. Hidrogenarea anilinei și difenilaminei.
2. Hidrogenarea-aminarea fenolului și a ciclohexanonei.
3. Condensarea catalitică a ciclohexilaminei.

1. Hidrogenarea anilinei și difenilaminei

În general, prin reducerea anilinei pe toate tipurile de catalizatori și, în special, pe cei de nichel se obține un amestec de ciclo- și diciclohexilamină [1—3]. Îmbunătățirea randamentului în diciclohexilamină se realizează prin efectuarea hidrogenării anilinei în fază de vapori, într-un proces ciclic [4], sau utilizînd un amestec de fenol-anilină în proporție de 1:9 și un catalizator de paladiu [5].

Randamentul de hidrogenare a anilinei variază în funcție de natura catalizatorului [6, 7] și de faza în care se realizează reacția [8].

Prin reducerea difenilaminei se obține diciclohexilamină utilizînd un catalizator de platină sau de ruteniu [9, 10].

Majoritatea metodelor care se referă la sinteza diciclohexilaminei prin hidrogenarea anilinei indică — ca una din marile deficiențe ale acestei tehnologii — apariția unor subproduse de tipul aminelor primare. Există, însă, metode descrise în literatură [11] care permit convertirea aminei primare în amină secundară sau terțiară în prezență de nichel Raney, cînd se obțin, cu un randament de peste 80%, amină secundară și mici cantități din amină terțiară.

Hidrogenarea anilinei se efectuează, în principal, în fază gazoasă, deoarece în acest caz metoda este mult mai economică decît dacă se utilizează procedeul în fază lichidă.

N a u m o v [12] arată că hidrogenarea anilinei se poate face și prin utilizarea unui catalizator de Al_2O_3, iar studiul cinetic al procesului este realizat de G e i d e l b e r g [13], care indică faptul că se poate obține un randament ridicat în diciclohexilamină prin folosirea unui catalizator lipsit de adaosuri de cobalt și cupru.

D e b u s [14] arată că procesul de hidrogenare a anilinei decurge în mai multe trepte, și anume:

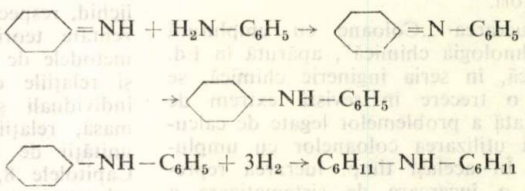
$$C_6H_5NH_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}NH_2$$

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_{11}NH_2 \rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_{11} + NH_3$$

$$C_6H_5-NH-C_6H_{11} + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}-NH-C_6H_{11}$$

Fenilciclohexilamina formată este un produs intermediar instabil și prezența ei s-a pus în evidență analitic în diversele etape ale procesului. Alți autori [15, 16] indică, însă, existența următoarelor etape în procesul de hidrogenare a anilinei, în vederea obținerii diciclohexilaminei:

$$C_6H_5NH_2 + 2H_2 \rightarrow C_6H_{10}=NH$$



Unii autori [17—19] indică o metodă industrială pentru prepararea diciclohexilaminei utilizînd reacția de hidrogenare a difenilaminei, conform ecuației:

$$C_6H_5-NH-C_6H_5 + 6H_2 \rightarrow C_6H_{11}-NH-C_6H_{11}$$

În timpul realizării procedeului apare o serie de subproduse datorate reacției secundare:

$$C_6H_5-NH-C_6H_5 + 7H_2 \rightarrow C_6H_{11}-NH_2 + C_6H_{12}$$

Reacţia se realizează discontinuu utilizîndu-se drept catalizator nichel depus pe diatomit în suspensie. Instalaţia în care se realizează procedeul este prezentată în figura 1, iar fluxul tehnologic şi bilanţul de materiale, în figura 2.

Hidrogenarea anilinei cu formarea diciclohexilaminei decurge conform reacţiei:

$$2C_6H_5-NH_2 + 6H_2 \rightarrow (C_6H_{11})_2NH + NH_3$$

Concomitent cu obţinerea diciclohexilaminei se formează ciclohexilamină, ciclohexan şi mici cantităţi de hidrocarburi gazoase cu un ciclu mai mic decît 6 atomi de carbon. Instalaţia poate fi folosită atît la obţinerea ciclohexilaminei, cît şi a diciclohexilaminei şi ea este prezentată într-o altă lucrare împreună cu fluxul tehnologic şi bilanţul de materiale [20].

Pentru ca anilina să fie total transformată în diciclohexilamină, L e v i n [21] arată că trebuie să se utilizeze un catalizator reprezentat dintr-un amestec de cobalt şi calciu conţinînd 40% cobalt care a fost depus pe un suport activ de Al_2O_3, iar ciclohexilamina să fie continuu recirculată într-un raport de 3:1 anilină: ciclohexilamină.

Obţinerea diciclohexilaminei marcată cu ^{14}C se poate realiza prin metoda de hidrogenare a anilinei marcate radioactiv [22], prin următoarea succesiune de reacţii:

$$^{14}C_6H_5NH_2 + {}^{14}C_6H_5\overset{+}{N}H_3Cl^- \rightarrow {}^{14}C_6H_5-NH-{}^{14}C_6H_5 + NH_4Cl$$

$$^{14}C_6H_5-NH-{}^{14}C_6H_5 + 6H_2 \rightarrow ({}^{14}C_6H_{11})_2NH$$

Diciclohexilamina radioactivă a fost sintetizată în scopul elucidării mecanismului de acţiune a acestei substanţe sub formă de inhibitor volatil.

Toate procedeele descrise în vederea obţinerii diciclohexilaminei prin hidrogenarea anilinei şi a difenilaminei se pot caracteriza prin următoarele:

— se utilizează materii prime ieftine şi uşor de procurat;

— se obţine un amestec de amine primare şi secundare care ulterior se poate supune unei alte hidrogenări, cînd rezultă, în final, diciclohexilamina cu un randament de peste 80%.

2. Hidrogenarea-aminarea fenolului şi a ciclohexanonei

2.1. *Hidrogenarea-aminarea fenolului*

Metoda constă în tratarea fenolului pur sau în amestec cu alte substanţe, cu amoniac şi hidrogen, utilizînd diferiţi catalizatori şi diferite condiţii de lucru. Astfel, două lucrări brevetate [23, 24] se ocupă de stabilirea unor condiţii optime de lucru pentru hidrogenarea-aminarea fenolului. Variaţia diferiţilor parametri de lucru pentru procedeul propus este redată în tabelul 1, iar autorii lucrărilor citate trag următoarele concluzii referitoare la metoda de lucru propusă:

— se obţin randamente şi purităţi satisfăcătoare în amine secundare utilizînd un catalizator de paladiu, deoarece celelalte metale platinice favorizează apariţia aminelor primare;

— cantităţile de catalizator utilizate variază între 0,02—2% în raport cu fenolul şi orice creştere peste

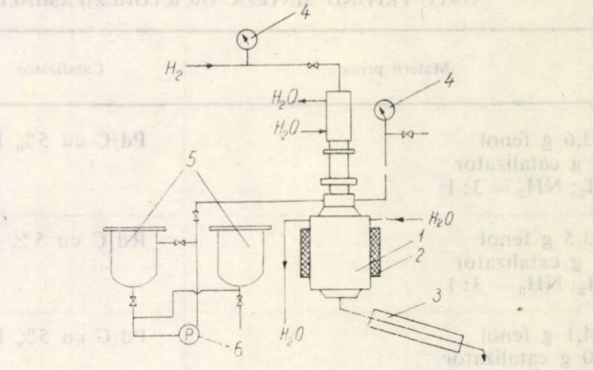


Fig. 1. Schema instalaţiei-pilot pentru hidrogenarea difenilaminei:
1 — reactor; *2* — rezistenţă electrică de încălzire; *3* — refrigerent; *4* — manometru; *5* — rezervor materie primă; *6* — pompă.

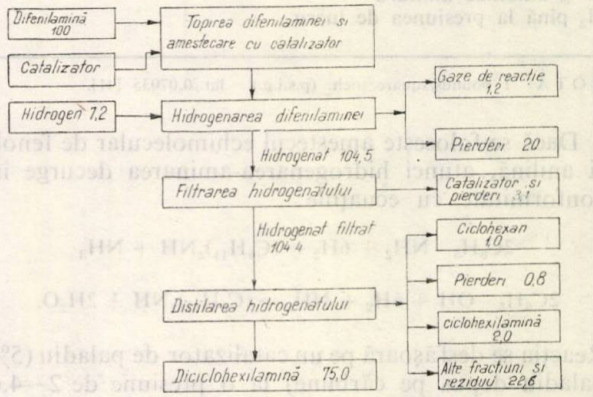


Fig. 2. Bilanţul de materiale şi fluxul tehnologic pentru sinteza diciclohexilaminei prin hidrogenarea difenilaminei [17].

2% nu determină alte avantaje decît o micşorare a timpului de reacţie;

— reacţia se conduce la temperaturi cuprinse între 78 şi 100°C, deoarece utilizarea unor temperaturi inferioare duce la o micşorare a adsorbţiei de hidrogen, iar la temperaturi prea ridicate se măreşte cantitatea de subproduse nedorite;

— reacţia se poate conduce la raporturi molare fenol: amoniac de 2:1, dar uneori se poate folosi şi un raport inferior celui stoechiometric;

— amoniacul utilizat poate fi preamestecat cu fenol sau hidrogen, de preferat cu ultimul, într-un raport molar ce variază de la 1:4 la 1:6.

Hidrogenarea-aminarea se poate realiza şi pe amestecuri formate din fenol şi nitrobenzen [25] sau fenol şi anilină [26]. În cazul utilizării amestecului fenol/nitrobenzen, reacţia se desfăşoară pe un catalizator de paladiu depus pe cărbune la o temperatură de 52—111°C şi la o presiune de 1,4—4,5 at, cînd se obţine diciclohexilamina cu un randament de 98,5%. Ecuaţiile ce stau la baza procesului sînt:

$$C_6H_5OH + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}OH$$

$$C_6H_5NO_2 + 6H_2 \rightarrow C_6H_{11}NH_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_{11}OH + H_2N-C_6H_{11} \rightarrow (C_6H_{11})_2NH + H_2O$$

Tabelul 1

DATE PRIVIND SINTEZA DICICLOHEXILAMINEI PRIN HIDROGENAREA – AMINAREA FENOLULUI [23, 24].

Materii prime	Catalizator	Durata, h	Parametri	Randament, %	Puritate, %
23,6 g fenol 2 g catalizator H_2: NH_3 = 3:1	Pd/C cu 5% Pd	6,5	40–60 p.s.i.g. 78–99°C	74,3	97,7
23,5 g fenol 2 g catalizator H_2: NH_3 = 3:1	Rd/C cu 5% Rd	4,0	40–60 p.s.i.g. 78–99°C	17,5	97,7
94,1 g fenol 10 g catalizator 8,5 g NH_3 anhidru H_2 pînă la presiunea de lucru	Pd/C cu 5% Pd	6,0	29–63 p.s.i.g. 84–103°C	90,6	–
941 g fenol 90 g catalizator 85 g amoniac anhidru H_2 pînă la presiunea de lucru	Pd/C cu 5% Pd	5,5	150 p.s.i.g. 45–90°C	82,5	94,9

NOTĂ: 1 pounds/square inch. (p.s.i.g.) = lat./0,07035 [41].

Dacă se folosește amestecul echimolecular de fenoli și anilină, atunci hidrogenarea-aminarea decurge în conformitate cu ecuațiile:

$$2C_6H_5-NH_2 + 6H_2 \rightarrow (C_6H_{11})_2NH + NH_3$$

$$2C_6H_5-OH + 6H_2 + NH_3 \rightarrow (C_6H_{11})_2NH + 2H_2O.$$

Reacția se desfășoară pe un catalizator de paladiu (5% paladiu depus pe cărbune) la o presiune de 2—4,6 at, la temperatura de 97,5°C, cînd se obține diciclohexilamină cu un randament de 94—95%. Autorii procedeului studiază modul în care variază randamentul în diciclohexilamină în funcție de cantitatea de catalizator și timpul de reacție, datele fiind date în tabelul 2. Din analiza datelor experimentale prezentate se pot trage următoarele concluzii:

— cantitatea de diciclohexilamină crește destul de repede atunci cînd se folosește mai mult de 9% paladiu depus pe cărbune, cu o concentrație de 5% metal activ;

— cantitatea de impurități cu punct de fierbere ridicat face să scadă apreciabil activitatea catalizatorului, dar nu mărește timpul de reacție. De asemenea, se obține o cantitate de impurități greu volatile atunci cînd se refolosește catalizatorul în decursul mai multor hidrogenări sau atunci cînd se găsește între-o cantitate mică.

Din cele cîteva exemple de fabricare a diciclohexilaminei prin hidrogenarea-aminarea fenolului se observă că metoda decurge cu randamente ridicate, obținîndu-se cantități mici de subproduse nedorite.

2.2. *Hidrogenarea-aminarea ciclohexanonei*

Metoda de hidrogenare-aminare a ciclohexanonei este similară unei reacții de tip Leuckart și primele încercări în acest sens au fost efectuate utilizînd un amestec de ciclohexanonă, formiat de amoniu și acid acetic, cînd se obține diciclohexilamina cu un randament de 22—26% [27]. Dacă se lucrează cu un amestec de ciclohexilamină și ciclohexanonă la temperaturi de 125—200°C și la presiuni de 100 at, randamentul este cu mult mai ridicat [28].

În vederea îmbunătățirii randamentului, în unele procedee se utilizează o reducere sub presiune în prezență de metale platinice sau, uneori, chiar cu nichel Raney sau cu nichel depus pe kiesselgur [29, 30].

Autori sovietice [31] obțin diciclohexilamina cu un randament de peste 80% utilizînd drept materii prime uree, ciclohexanonă și formaldehidă, iar drept catalizator nichel Raney. Reacția ce stă la baza procedeului decurge în trepte, avînd loc în prima etapă disocierea formamidei, astfel, încît diciclohexilamina se obține sub forma derivatului formiat. În locul formaldehidei se poate utiliza acid formic cu concentrația de 85%, în aceeași cantitate cu aldehida [32]. Nichelul prezent în reacție favorizează descompunerea acidului, respectiv a aldehidei, micșorînd aciditatea mediului.

Utilizarea unei reacții de tip Leuckart modificată [33, 34] duce la obținerea diciclohexilaminei cu un

Tabelul 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN DICICLOHEXILAMINĂ ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE CATALIZATOR, TIMP DE REACȚIE ȘI NUMĂRUL DE FOLOSIRI ALE CATALIZATORULUI. CATALIZATOR DE PALADIU DEPUS PE CĂRBUNE CU 5% PALADIU [26]

Cantitatea catalizator, %	Număr de folosiri ale catalizatorului	Durata reacției, h	Randament în diciclohexilamină, %	Produse secundare	
				volatile %	nevolatile %
4,3	1	32	93,0	2,0	5,1
8,6	1	22	85,4	1,3	13,8
8,6	5	19	80,8	2,6	16,5
8,9	1	31	80,0	0,4	19,4
9,5	1	21	98,5	1,8	0,0
10,0	2	22	98,2	1,7	0,0
10,7	1	22	97,0	1,8	1,1
10,7	7	22	99,4	0,5	0,0
11,0	1	23	97,5	2,5	0,0

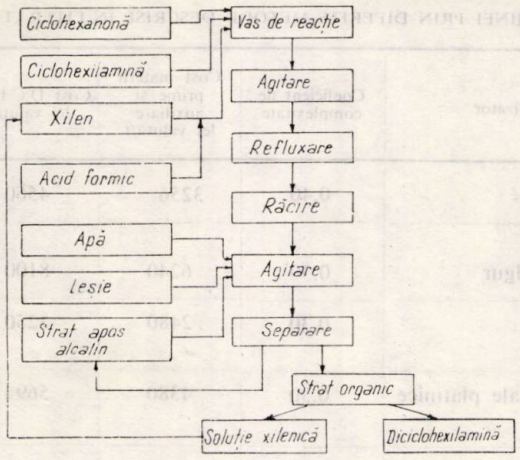


Fig. 3. Fluxul tehnologic pentru sinteza diciclohexilaminei prin condensarea ciclohexanonei cu acid formic și ciclohexilamină [34].

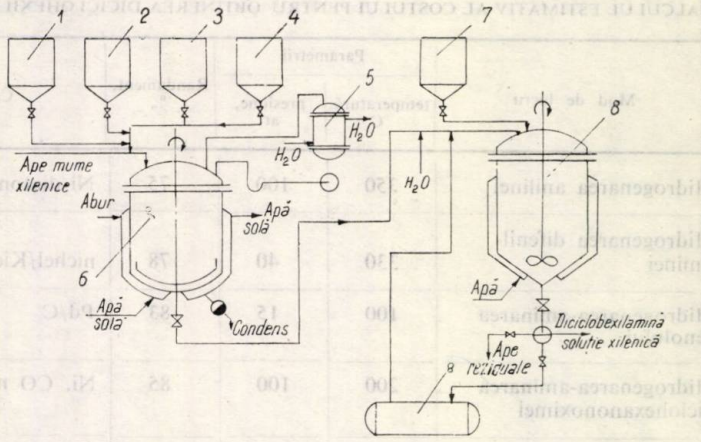


Fig. 4. Schema instalației-pilot pentru sinteza diciclohexilaminei prin condensarea ciclohexanonei cu acid formic și ciclohexilamină. [34].

1 — vas depozit ciclohexilamină; *2* — vas depozit ciclohexanonă; *3* — vas depozit xilen; *4* — vas depozit acid formic; *5* — condensator; *6* — reactor; *7* — vas de măsură hidroxid de sodiu; *8* — vas de alcalinizare; *9* — vas colector strat apos alcalin.

randament de peste 70%. Chimismul procesului este redat de ecuațiile:

$$HCOOH + H_2N-C_6H_{11} \rightarrow HCOO^- \overset{+}{N}H_3-C_6H_{11}$$

$$\bigcirc\!\!=O + HCOO^- \overset{+}{N}H_3-C_6H_{11} \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_{11})_2NH + H_2O + CO_2$$

Fluxul tehnologic și schema instalației-pilot sînt prezentate în figurile 3 și 4.

Randamentul în diciclohexilamină este de 90—95% în cazul în care se face o recirculare a apelor alcaline și, în special, a xilenului distilat.

O altă metodă utilizează drept materii prime un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă [35] care se supune unei hidrogenări-aminări în prezența unui catalizator obținut din calcinarea oxidului de nichel și a trioxidului de crom depus pe caolin, pămînt diatomitic sau carbonat de sodiu. Se lucrează la o temperatură de 185°C, cu un debit de hidrogen de 6 moli/h și la o presiune de 1 barr. Raportul ciclohexanonă : ciclohexanol în masa de amestec este de 1:9, iar debitul de alimentare a amestecului este de 4,4 moli/h. Se obține diciclohexilamină cu un randament de 57%.

Prin hidrogenarea-aminarea ciclohexanonei marcată cu ^{14}C S k i t a și K e i l [36] obțin diciclohexilamină cu activitate radioactivă mai ridicată decît cea obținută prin hidrogenarea anilinei. Se lucrează la o presiune de 16 at și la o temperatură de 50°C, utilizînd un catalizator de platină. Ciclohexanonă marcată radioactiv se obține și pe o cale de sinteză propusă de S c h m i d t [37].

Analizînd metodele de obținere a diciclohexilaminei prin hidrogenarea-aminarea fenolului sau a ciclohexanonei, se observă că toate procedeele descrise duc la randamente de peste 80% în produsul considerat. Dintre cele două metode de lucru se preferă hidrogenarea-aminată a fenolului, deoarece costul acestuia este destul de scăzut.

3. Condensarea catalitică a ciclohexilaminei

Prin condensarea ciclohexilaminei se ajunge la diciclohexilamină cu randamente de 50—80%, lucrînd în diferite condiții și anume: oxizi de aluminiu la presiune ridicată și la o temperatură de 300—400°C [38], sau utilizînd catalizatori de nichel activați cu 6% trioxid de crom la temperatura de lucru de 150—270°C [39]. Se pot utiliza, de asemenea catalizatori de nichel Raney suspendați în benzen sau eter.

În procedeul propus de condensare catalitică a ciclohexilaminei se poate utiliza numai ciclohexilamină sau, uneori, amestecul acesteia cu ciclohexanonă [40], în prezența unui catalizator special. Randamente satisfăcătoare se pot obține numai realizînd un amestec echimolecular al celor două substanțe, care apoi este hidrogenat la o temperatură ce nu trebuie să depășească 100°C și la o presiune de hidrogen de 7 at. Catalizatorul folosit face parte din familia metalelor platinice, putînd fi întrebuințat sub forma metalului sau a oxizilor acestuia, dar cantitatea optimă indicată a fi folosită este de 0,05—2% în raport cu cantitatea de ciclohexanonă introdusă în reacție. Subprodusele formate sînt în cantitate mică și, fiind ușor volatile, se îndepărtează prin distilare. În cazul utilizării paladiului drept catalizator se obține diciclohexilamina cu un randament de 97%, iar dacă se utilizează platină randamentul scade la 87% dar în ambele cazuri puritatea produsului obținut este de 99,5% [42].

Metoda de condensare catalitică a ciclohexilaminei pe un catalizator de rodiu, nichel sau metale platinice este în general constisitoare și conduce la randamente destul de scăzute în produs.

Tabelul 3

CALCULUL ESTIMATIV AL COSTULUI PENTRU OBȚINEREA DICICLOHEXILAMINEI PRIN DIFERITE METODE DESCRISE ÎN LITERATURĂ

Mod de lucru	Parametrii		Randament, %	Catalizator	Coeficient de complexitate	Cost materii prime și auxiliare lei valută/t	Cost D.C.H.A., lei valută/t
	temperatură, °C	presiune, at					
Hidrogenarea anilinei	350	100	75	Ni/diatomit	0,40	3256	4560
Hidrogenarea difenil-aminei	330	40	78	nichel/Kieselgur	0,30	6240	8100
Hidrogenarea-aminarea fenolului	100	15	83	Pd/C	0,30	2480	3250
Hidrogenarea-aminarea ciclohexanonoximei	200	100	85	Ni, CO metale platinice	0,30	4380	5694
Condensarea catalitică a ciclohexilaminei	100	7	97	metale platinice	0,05	3730	3920

Concluzii

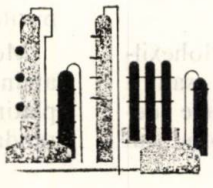
Pe baza datelor din literatură s-a calculat costul materiilor prime necesare fabricării diciclohexilaminei, din care s-a scăzut costul produselor secundare recuperabile, cum ar fi ciclohexilamina. În costul final al produsului s-a introdus, pe lîngă valoarea materiilor prime, un coeficient de 30% ce reprezintă manopera, utilitățile și investițiile, precum și un coeficient care are în vedere complexitatea procesului indicat. Datele obținute se găsesc înscrise în tabelul 3.

Coeficientul de complexitate este ales în funcție de parametrii tehnologici ce caracterizează procesul respectiv. În acest sens, s-a considerat că un proces are un grad ridicat de complexitate în cazul în care se desfășoară la presiuni și temperaturi ridicate, sau dacă se utilizează catalizatori cu cost ridicat.
Valorile acestui coeficient de complexitate s-au considerat prin analogie cu cele indicate într-o altă lucrare care se referea la sinteza ciclohexilaminei [20].

Din valorile obținute prin acest calcul estimativ se poate aprecia că în cazul unei producții mari de diciclohexilamină este interesantă metoda de hidrogenare-aminare a fenolului, iar pentru o producție de mic tonaj, se poate lua în considerare metoda de condensare catalitică a ciclohexilaminei.

Bibliografie

1. Forgne M., Liebigs Ann. Chem., **291**, 1921 p. 15.
2. Winaus, C., Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 1215.
3. * * * Brevet, R. F. Germania nr. 904529, 1952.
4. * * * Brevet R. F. Germania nr. 805518, 1951.
5. * * * Brevet S.U.A. nr. 2581016, 1951.
6. Kazue, Ik. și Gadao, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 2 1971, p. 325.
7. Kazue, Ik. și Gadao, S., Nippon Kagaku Zasshi, **90**, nr. 1, 1969, p. 91.
8. * * * Brevet Franța nr. 1530477, 1968.
9. Diwoky, F. și Adkins, H. J. Am. Chem. Soc. **53**, 1931, p. 1868
10. * * * Brevet Franța nr. 1198516, 1958.
11. Kindler, K., Melaned, C. și Mathes, D. Ann. Univ. Hamburg, 644, 1961, p. 25.
12. Naumov, A. I., Heidelberg, E. P. și Lapteva, E. G. Chem. Prom. **7**, 1958, p. 579.
13. Geidelberg, E. I., Zhur. Fiz. Him. **30**, 1956, p. 2126
15. Dobus, L. și Jungen, J., Bull. Soc. Chim. Belgas, **62**, 1953, p. 50.
14. Muller, E., Emden, H. H. și Rundel, W., Liebigs Ann. Chem. 623, 1959, p. 34
16. Kindler, K., Melamed, J. și Rundel, W., Liebigs Ann. Chem. 644, 1961, p. 36.
17. Levin, S. Z., Dinner, D. S. și Kucinsky V., N., Chem. Prom. **8**, 1962, p. 113
18. Levin, S. Z. Protsessy Katal. Ghidrorovania Proizvod. Monomerov Paluprod. Vses. Nauk. Issled Institut Nefte. Khim. Protsesov, 1966, p. 113
19. Levin, S. Z. Protsessy Katal Ghidrorovanya Proizvod. Monomerov Paluprod Vses. Nauk. Issled Institut Nefte, Khim. Protsessov 1966, p. 106
20. Drimuș, I. și Dobre, R. Rev. Chim., **24**, nr. 2, 1973, p. 93
21. Breitner, E., J. Chem. Soc. sept.—oct., 1959, p. 2 918
22. * * * Brevet S.U.A. nr. 2092525, 1947
23. * * * Brevet S.U.A. nr. 3351661, 1967
24. * * * Brevet S.U.A. nr. 3358792, 1968
25. * * * Brevet R. F. Germania nr. 2016090, 1971
26. * * * Brevet Franța nr. 1343391, 1960
27. Wegler, R. și Frank, W. Berichte **70**, 1937, p. 1279
28. Winaus, C. și Adkins, H. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 810
29. * * * Brevet S.U.A. nr. 3551486, 1970
30. Kosst, A., Terentev, A. și Shvekhglimer, G. Izvestia Akad. Nauk. 1951, p. 150
31. Kosst, A. N. și Grandberg, I. I. Zhur. Obsch. Khim. **25**, 1955, p. 1432
32. Kosst, A. N., Nauch. Dokladi Vischei Sc. Him. i Him. Tehnol. **1**, 1958, p. 125
33. Erdös, Z. Corrosion et Anticorrosion, **13**, nr. 2, 1965, p. 72
34. * * * Brevet R.S.R. nr. 54853, 1973
35. * * * Brevet Franța nr. 1492098, 1967
36. Skita, A. și Keil, I. Chem. Berichte **1**, 1928, p. 1458
37. Schmidt, L. H., Bubner, M. și Dörr, D. Kernerenergie **6**, ian., 1963, p. 38.
38. * * * Brevet S.U.A. nr. 2574693, 1961
39. * * * Brevet R. F. Germania nr. 851188, 1952
40. Yoshio, Is. Yukagaku, **25**, nr. 6, p. 319; C. A. **85**, 1976, 12324 or
41. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, București, 1, 1972, p. 271
42. Monserrat, N. P. și Estallela, F. Prosper. Rev. Cienc. Apl. **12**, 1958, p. 293.



EMIL BURZO
LIVIU STĂNESCU
ION ARDELEAN
VALENTIN TEODORESCU

Soluții solide pe bază de V_2O_5.

I. Proprietăți fizice

D.C. 541.8:546.881.5

The results of X-rays, Mössbauer effect, magnetic measurements, electron microscopy and thermogravimetric studies on the $V_2O_5 - MoO_3$, $V_2O_5 - WO_3$, $V_2O_5 - Fe_2O_3$ and $V_2O_5 - Fe_2O_3 - Li_2O$ systems are presented. The composition dependence of the quantity of V^{4+} ions in $V_2O_5 - MoO_3$ and $V_2O_5 - WO_3$ solid solutions is analysed. The number of iron ions in V_2O_5 lattice depends on the initial Fe_2O_3 content and has a maximum value corresponding to 4 mol % Fe_2O_3. All the results suggest a quasi-amorphous behaviour of vanadium pentoxide.

În acest articol se prezintă rezultatele studiilor prin raze X, efect Mössbauer, măsurători magnetice, microscopie electronică și date termogravimetrice asupra unor soluții solide ale V_2O_5 cu MoO_3, WO_3 și Fe_2O_3, în scopul caracterizării fizice a acestor sisteme.

Astfel, pentoxidul de vanadiu cristalizează într-o rețea cristalină ortorombică de grup spațial Pmnm (fig. 1) [1], iar ionii de vandiu sînt înconjurați de cinci ioni de oxigen, ce formează o bipiramidă trigonală. Piramidele sînt aranjate în straturi, în planul *ac*. Legăturile dintre lanțurile V—O—V, în straturi, sînt atît de tip covalent, cît și ionic. Legăturile dintre atomii de vanadiu și cei de oxigen aflați în planul perpendicular pe planul *ac* sînt de tip vanadil (V=O). Forțele de legătură dintre planuri sînt de tip Van der Vaals.

Pentoxidul de vanadiu stoichiometric, pur, poate fi un izolator. V_2O_5 nestoichiometric [2] sau dopat [3] este cunoscut ca un semiconductor de tip *n* cu mobilitate mică.

În rețeaua V_2O_5, ionii dopanți pot ocupa atît poziții interstițiale, cît și de substituție. Astfel, ionii Mo^{6+} sau W^{6+} înlocuiesc ionii de vanadiu [4], în timp ce ionii monovalenți, ca Na^+, Li^+, Cu^+ etc., ocupă poziții interstițiale [5]. Ionii Fe^{3+} pot ocupa, în matricea de V_2O_5, atît poziții interstițiale, cît și substituționale [6].

Sistemul V_2O_5—MoO_3 formează soluții solide pînă la 10% mol MoO_3, la temperatura camerei, și 20% mol, la cea de solidificare [7]. În sistemul V_2O_5—WO_3 se evidențiază prezența soluțiilor solide pînă la 7% mol WO_3 [8, 9]. Domeniul de concentrație a soluțiilor solide binare V_2O_5—Fe_2O_3 nu a fost determinat.

Ionii de molibden și, respectiv, cei de wolfram înlocuiesc ionii V^{5+} sub formă de ioni T^{6+} (T = Mo, W). Ionii T^{6+} scad potențialul ionilor de vanadiu vecini și induc centrii paramagnetici V^{4+} [10—12]. Numărul de centri paramagnetici induși, alături de gradul de deformare a rețelei, joacă un rol important în activitatea catalitică a acestor sisteme. Ca atare, ca o primă problemă, folosind măsurători magnetice și termogravimetrice, se propune determinarea numărului de centri paramagnetici V^{4+} induși prin prezența ionilor T^{6+}. Se va analiza mecanismul prin care sînt compensate diferențele de sarcină introduse de ionii W^{6+} sau Mo^{6+} în rețeaua de V_2O_5. Se studiază în continuare domeniul de concentrație a soluțiilor solide ale pentoxidului de vanadiu cu Fe_2O_3, cît și modelele propuse anterior pentru a justifica prezența ionilor de fier în rețea [13].

Utilizînd metodica rezonanței paramagnetice electronice, Jansen și Sperlich [13] evidențiază că gradul de ocupare a pozițiilor, atît interstițiale, cît și de substituție, cu ionii de fier nu este proporțional cu conținutul inițial de Fe_2O_3. Autorii sugerează că această comportare este cauzată de alte stări de valență a ionilor de fier, sau cantitatea de ioni de fier în rețea nu este proporțională cu concentrația de Fe_2O_3 din topitură. Analizînd problema compensării sarcinilor ionilor de fier, în rețeaua de V_2O_5, se conchide că, în principal, este o autocompensare. Sistemul autocompensator este format din complexul

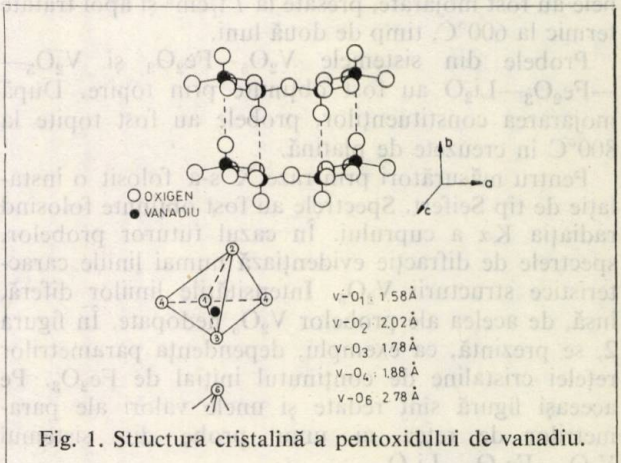


Fig. 1. Structura cristalină a pentoxidului de vanadiu.

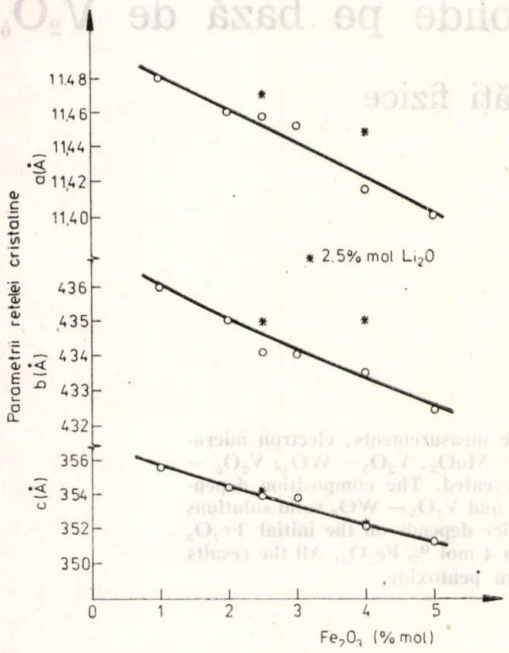


Fig. 2. Dependența parametrilor rețelei cristaline de conținutul inițial în Fe_2O_3.

Fe^{3+}—V_O^2, unde V_O^2 reprezintă o vacanță de oxigen. La concentrații mai mari de fier, numărul de ioni V^{4+} descrește. Una dintre posibilități este dată de $Na_x^+ V_{2-x}^{4+} V_{x-y}^{5+} Fe_y^{4+} O_5^{-2}$. Spectrele de rezonanță nu evidențiază dacă sînt și alte stări de valență a ionilor de fier, în plus, față de Fe^{3+}, și dacă acestea duc la descreșterea numărului de ioni V^{4+}, odată cu creșterea conținutului de fier, fapt observat experimental.

În cele ce urmează, se va demonstra că datele experimentale nu confirmă aceste modele.

Unele rezultate preliminare privind proprietățile magnetice ale soluțiilor solide pe bază de V_2O_5 și studiul prin efect Mössbauer al sistemului V_2O_5—Fe_2O_3 au fost publicate în lucrările [14—16].

I. Prepararea probelor și măsurători prin raze X

Probele din sistemele V_2O_5—MoO_3 și V_2O_5—WO_3 au fost obținute prin sinterizare. După amestecul constituenților, aceștia au fost topiți la 750°C. Probele au fost mojarate, presate la 7 t/cm² și apoi tratate termic la 600°C, timp de două luni.

Probele din sistemele V_2O_5—Fe_2O_3 și V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O au fost obținute prin topire. După mojararea constituenților, probele au fost topite la 800°C în creuzete de platină.

Pentru măsurători prin raze X s-a folosit o instalație de tip Seifert. Spectrele au fost obținute folosind radiația Kα a cuprului. În cazul tuturor probelor, spectrele de difracție evidențiază numai liniile caracteristice structurii V_2O_5. Intensitățile liniilor diferă, însă, de acelea ale probelor V_2O_5 nedopate. În figura 2, se prezintă, ca exemplu, dependența parametrilor rețelei cristaline de conținutul inițial de Fe_2O_3. Pe aceeași figură sînt redate și unele valori ale parametrilor de rețea ai unor probe din sistemul V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O.

Deformarea rețelei, reflectată în modificarea parametrilor celulei cristaline, prin dopare, este evidențiată și prin alte studii fizice.

II. Proprietățile magnetice ale sistemelor V_2O_5—MoO_3 și V_2O_5—WO_3

Configurația electronică a vanadiului în V_2O_5 este 3d°, în timp ce a wolframului și molibdenului în WO_3 și MoO_3 este 4d° și, respectiv, 5d°. Ca atare, susceptibilitățile magnetice ale acestor oxizi nu depind de temperatură. Măsurătorile experimentale confirmă această supoziție. Susceptibilitatea magnetică a V_2O_5 este $\chi_{V_2O_5} = 60.10^{-6}$ uem/mol [17], în timp ce a MoO_3 este $\chi_{MoO_3} = 125.10^{-6}$ uem/mol [18]. Susceptibilitatea magnetică a WO_3 nu a fost determinată pînă în prezent. Măsurătorile noastre magnetice au evidențiat că trioxidul de wolfram este diamagnetic, avînd $\chi_{WO_3} = -25.10^{-6}$ uem/mol.

Prezența ionilor V^{4+}, avînd configurația $3d^1$, duce la o comportare de tip Curie, în adiție la un paramagnetism independent de temperatură, de tip Van-Vleck, contribuție a V_2O_5, MoO_3 și WO_3. Contribuția dependentă de temperatură furnizează date privitoare la numărul de ioni V^{4+} în rețea.

Studiile magnetice au fost efectuate între 2.5 și 300 K, în cîmpuri magnetice de pînă la 50 kGs, produse de o bobină supraconductoare. Măsurarea forței ce acționează asupra probei s-a făcut cu ajutorul unei balanțe Sartorius, avînd precizia de 0,1 μg.

Pentru ilustrare, în figura 3 se prezintă dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru unele soluții solide V_2O_5—MoO_3 și V_2O_5—WO_3. Așa cum a fost menționat, datele experimentale pot fi analizate considerînd prezența unui termen independent de temperatură χ_0 suprapus peste un paramagnetism de tip Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \qquad (1)$$

Prin C s-a notat constanta Curie, iar prin θ — temperatura Curie paramagnetică.

Analiza pe calculator a datelor experimentale a dus la determinarea parametrilor implicați în relația (1). Datele selectate sînt prezentate în tabelul 1.

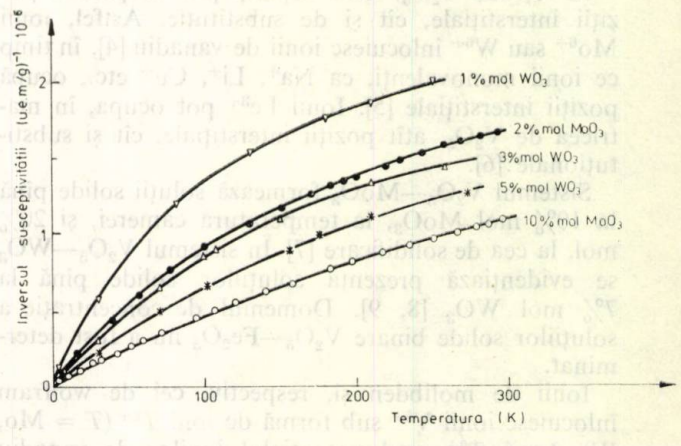


Fig. 3. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice, la unele soluții solide V_2O_5—MoO_3 și V_2O_5 — WO_3.

Tabelul 1

Compoziția	1% mol. WO_3	3% mol WO_3	7% mol WO_3	2% mol MoO_3	10% mol MoO_3
$\varkappa_0 10^4$ determinat experimental, u.e.m./mol	0,63	0,64	0,67	0,617	0,624
$\varkappa_{dia} 10^4$ u.e.m./mol	0,68	0,68	0,69	0,675	0,655
$\varkappa_p 10^4$ determinat experimental, u.e.m./mol	1,31	1,32	1,36	1,29	1,28
$\varkappa_p 10^6$ calculat din contribuțiile V_2O_3, WO_3 și MoO_3 u.e.m./mol	1,27	1,25	1,21	1,287	1,28
Constanta Curie $C \times 10^4$, u.e.m./mol	0,726	1,582	2,790	1,36	3,05
θ, K	−1,0	−1,7	−1,4	−1,1	−2,3

Parametrul χ_0 reprezintă suma unui termen independent de temperatură, χ_p, de tip van-Vleck și respectiv, contribuția diamagnetică a miezurilor ionice, χ_{dia}:

$$\chi_0 = \chi_p - \chi_{dia} \qquad (2)$$

Folosind valorile χ_{dia} tabelate [19] s-au calculat valorile χ_p plecînd de la termenii χ_0 determinați experimental și de la fracțiunile molare ale oxizilor V_2O_5, MoO_3 și WO_3. Datele astfel calculate sînt în bună concordanță cu cele obținute experimental.

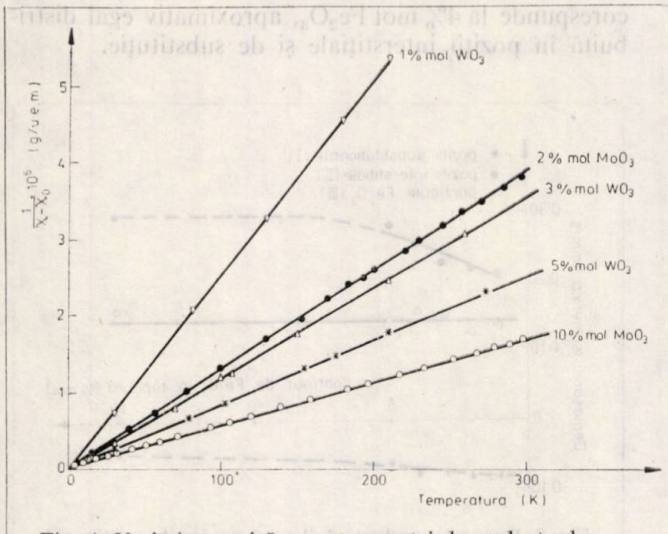


Fig. 4. Variația termică a componentei dependente de temperatură a susceptibilității magnetice reciproce.

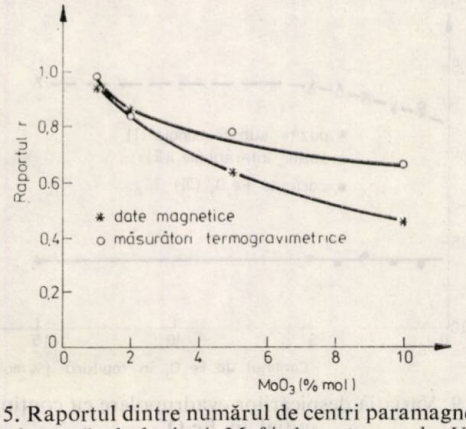


Fig. 5. Raportul dintre numărul de centri paramagnetici V^{4+} și numărul de ioni Mo^{6+} în rețeaua de V_2O_5.

Dependența de temperatură a susceptibilității datorate ionilor V^{4+} este redată în figura 4. Aceasta urmează aproximativ o relație de tip Curie, temperatura Curie paramagnetică fiind $\theta \simeq 0$. Asociind ionilor V^{4+} un moment magnetic de 1,73 μ_B, deci valoarea teoretică, s-a determinat din constanta Curie numărul de centri paramagnetici V^{4+}. Așa cum se vede din figurile 5 și 6 raportul r între numărul de centri paramagnetici V^{4+} și numărul de ioni Mo^{6+} sau W^{6+} este subunitar. Acesta evidențiază că diferența de sarcină introdusă în rețea de ionii T^{6+} nu este complet compensată.

III. Studiul prin rezonanță nucleară gama al sistemelor $V_2O_5-Fe_2O_3$ și $V_2O_5-Fe_2O_3-Li_2O$

Măsurătorile au fost făcute în scopul determinării cantității de fier care intră în rețeaua de V_2O_5 și al analizării diferitelor mecanisme propuse pentru a explica compensarea diferențelor de sarcină introduse de ionii de fier.

S-au preparat două serii de probe. În primul caz, aliajele au fost răcite brusc, din starea lichidă, în scopul de a reține un număr cît mai mare de ioni Fe^{3+} în rețeaua cristalină a V_2O_5. Unele probe au fost preparate prin răcire lentă, în scopul de a se induce și alte stări de valență ale fierului în supoziția că ar apărea un mecanism de compensare a sarcinii de tipul celui sugerat de J a n s e n și S p e r-

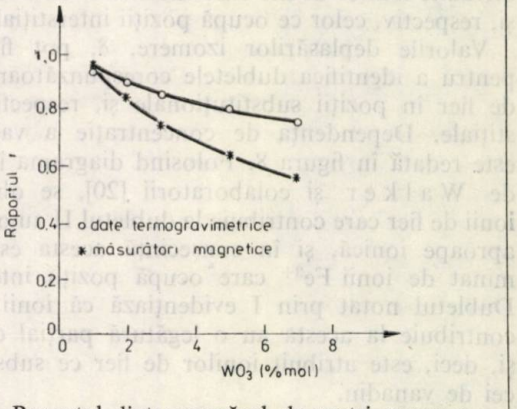


Fig. 6. Raportul dintre numărul de centri paramagnetici V^{4+} și numărul de ioni W^{6+} în rețeaua de V_2O_5.

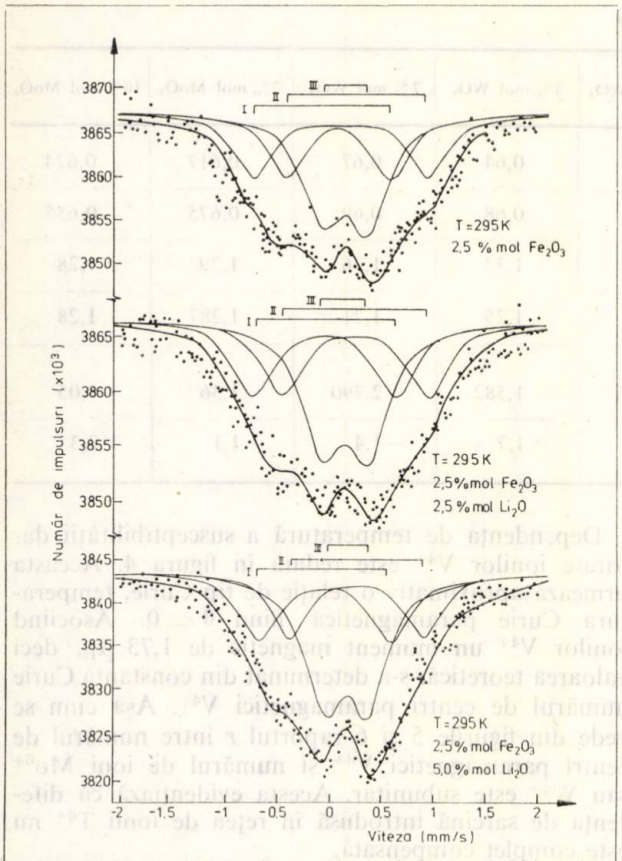


Fig. 7. Spectrele Mössbauer ale probelor cu 2,5% mol Fe_2O_3 și $y = 0$; 2,5 și 5% mol Li_2O.

lich [13]. Măsurătorile efectuate duc, însă, la concluzia că metoda de preparare nu influențează mult proprietățile fizice ale acestor sisteme.

Măsurătorile au fost făcute la 78 și 295 K, folosind o sursă de Co^{57} introdusă într-o matrice de cupru.

În figura 7 se prezintă spectrele Mössbauer ale probelor avînd un conținut de 2,5% mol Fe_2O_3 și $y = 0$; 2,5 și, respectiv, 5% mol Li_2O. Datele experimentale au fost analizate folosind un program *F* FORTRAN, în presupunerea că liniile au forme lorentziene. Prin curbe continue s-au trasat datele calculate.

Spectrele constau din 3 dubleți. Dubletul notat prin III, asimetric, este datorat particulelor de Fe_2O_3 care nu au fost incluse în rețea. Dubletele I și II sînt atribuite ionilor de fier care substituie ionii de vanadiu și, respectiv, celor ce ocupă poziții interstițiale.

Valorile deplasărilor izomere, δ, pot fi folosite pentru a identifica dubletele corespunzătoare ionilor de fier în poziții substituționale și, respectiv, interstițiale. Dependența de concentrație a valorilor δ este redată în figura 8. Folosind diagrama întocmită de Walker și colaboratorii [20], se observă că ionii de fier care contribuie la dubletul II au o legătură aproape ionică, și în consecință acesta este determinat de ionii Fe^{3+} care ocupă poziții interstițiale. Dubletul notat prin I evidențiază că ionii Fe^{3+} ce contribuie la acesta au o legătură parțial covalentă și, deci, este atribuit ionilor de fier ce substituie pe cei de vanadiu.

Informații asupra simetriei pe care o ocupă ionii în rețea și a dependenței acesteia de compoziție pot fi obținute din analiza despicărilor cvadrupolare, ΔQ. Valorile ΔQ funcție de conținutul inițial de Fe_2O_3 sînt reprezentate în figura 9. Despicările cvadrupolare ΔQ_{III} ale fierului în Fe_2O_3 nu depind de compoziție. Valorile ΔQ_I și ΔQ_{II} sînt apropiate, în ambele cazuri evidențiind o simetrie scăzută a pozițiilor ocupate de fier în rețea. Pe măsura creșterii conținutului de fier, valorile ΔQ_I și ΔQ_{II} cresc, reflectînd deformarea continuă a rețelei cristaline.

Se admite [21], în general, că raportul dintre fracțiile de ioni de fier fără recul:

$$f_{Fe_s^{3+}}/f_{Fe_i^{3+}};\ f_{Fe_s^{3+}}/f_{Fe_o^{3+}};\ f_{Fe_i^{3+}}/f_{Fe_o^{3+}}$$

are valori apropiate de unu și nu este dependent de concentrație. Prin indicii (*s*), (*i*) și (*o*) au fost notate fracțiile corespunzătoare ionilor de fier în poziții substituționale, interstițiale și, respectiv, subrețelei de Fe_2O_3. Ca urmare [22], cantitatea de ioni de fier aflați în diferite coordinații este proporțională cu raportul ariilor de sub curba de absorbție. Din mărimea relativă a acestor arii, s-a determinat numărul de ioni de fier. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 10. Se evidențiază o creștere treptată a cantității de ioni de fier dizolvați în matricea de V_2O_5, odată cu creșterea conținutului inițial de Fe_2O_3 pînă la 5% mol. Matricea de pentoxid de vanadiu se saturează cu ioni de fier, această creștere fiind apoi extrem de mică. Cantitatea maximă de fier aflată în rețea corespunde la 4% mol Fe_2O_3, aproximativ egal distribuită în poziții interstițiale și de substituție.

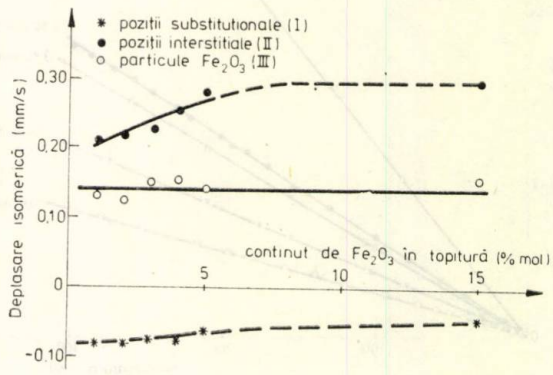


Fig. 8. Dependența deplasărilor izomerice de conținutul inițial în Fe_2O_3.

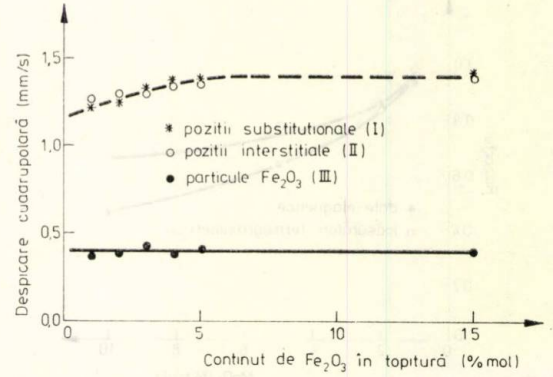


Fig. 9. Variația despicărilor cvadrupolare cu conținutul inițial în Fe_2O_3.

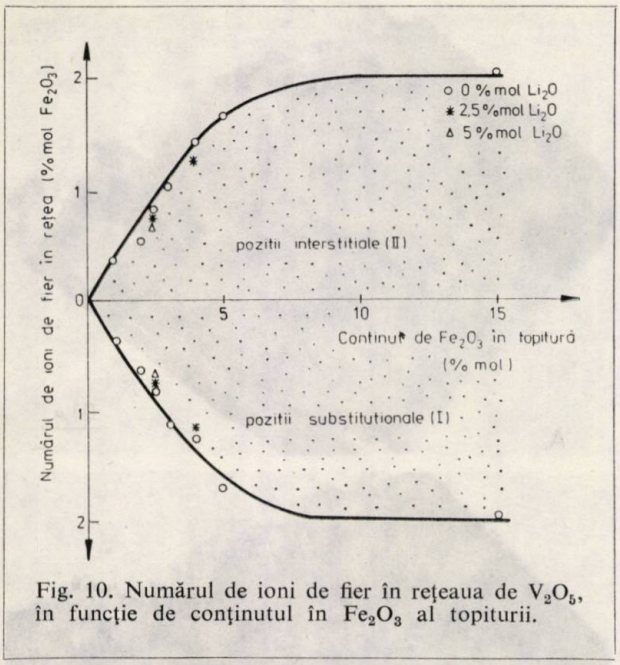


Fig. 10. Numărul de ioni de fier în rețeaua de V_2O_5, în funcție de conținutul în Fe_2O_3 al topiturii.

Se remarcă faptul că Fe_2O_3 care nu a intrat în rețea nu determină o despicare hiperfină magnetică, chiar la 78 K. Aceasta este o consecință a dimensiunilor reduse ale particulelor. S-a evidențiat [23] că temperatura de ordonare magnetică depinde liniar de volumul particulelor de Fe_2O_3 considerate a avea o formă sferică. Pe baza datelor menționate se estimează că dimensiunea particulelor de Fe_2O_3 nu depășește 60 Å.

Studiul sistemului V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O rezultă din necesitatea de a analiza măsura în care prezența ionilor monovalenți, ca Na^+ sau Li^+, determină apariția și a altor stări de valență a fierului. S-au preparat sisteme ternare conținînd litiu, deoarece Li_2O formează soluții solide cu V_2O_5 pînă la 6,5% mol Li_2O, pe cînd solubilitatea Na_2O este limitată la 1% mol [5].

Așa cum se vede din figura 7, spectrele Mössbauer ale probelor cu litiu nu diferă de cele obținute în cazul probelor V_2O_5—Fe_2O_3, preparate cu aceeași cantitate de Fe_2O_3. Numărul de ioni de fier în rețea este ceva mai mic (fig. 10) decît cel determinat în cazul probelor fără litiu.

Analiza spectrelor evidențiază doar prezența ionilor Fe^{3+}. Deci, nu apar și alte stări de valență ale fierului induse ca urmare a prezenței ionilor Li^+. Astfel, mecanismul propus [13] pentru a explica descreșterea numărului de centri V^{4+} nu se confirmă.

IV. Măsurători termogravimetrice

Studiile termogravimetrice permit analiza variației în greutate a probei la temperatura de solidificare, respectiv la formarea rețelei cristaline, ca rezultat al degajării unei cantități de oxigen. Măsurătorile pot servi astfel la determinarea numărului de ioni V^{4+} induși prin prezența ionilor Mo^{6+}, W^{6+} sau Fe^{3+} aflați în rețea [24].

În figura 11 se prezintă unele termograme tipice pentru sistemele V_2O_5—WO_3, V_2O_5—MoO_3, V_2O_5—Fe_2O_3 și V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O. Din analiza termogramelor soluțiilor solide V_2O_5—WO_3 și V_2O_5—MoO_3 s-au determinat numărul de ioni de oxigen, degajați la formarea rețelei cristaline, și implicit numărul de centri paramagnetici V^{4+}. Dependența de conținutul inițial în TO_3 a raportului dintre numă-

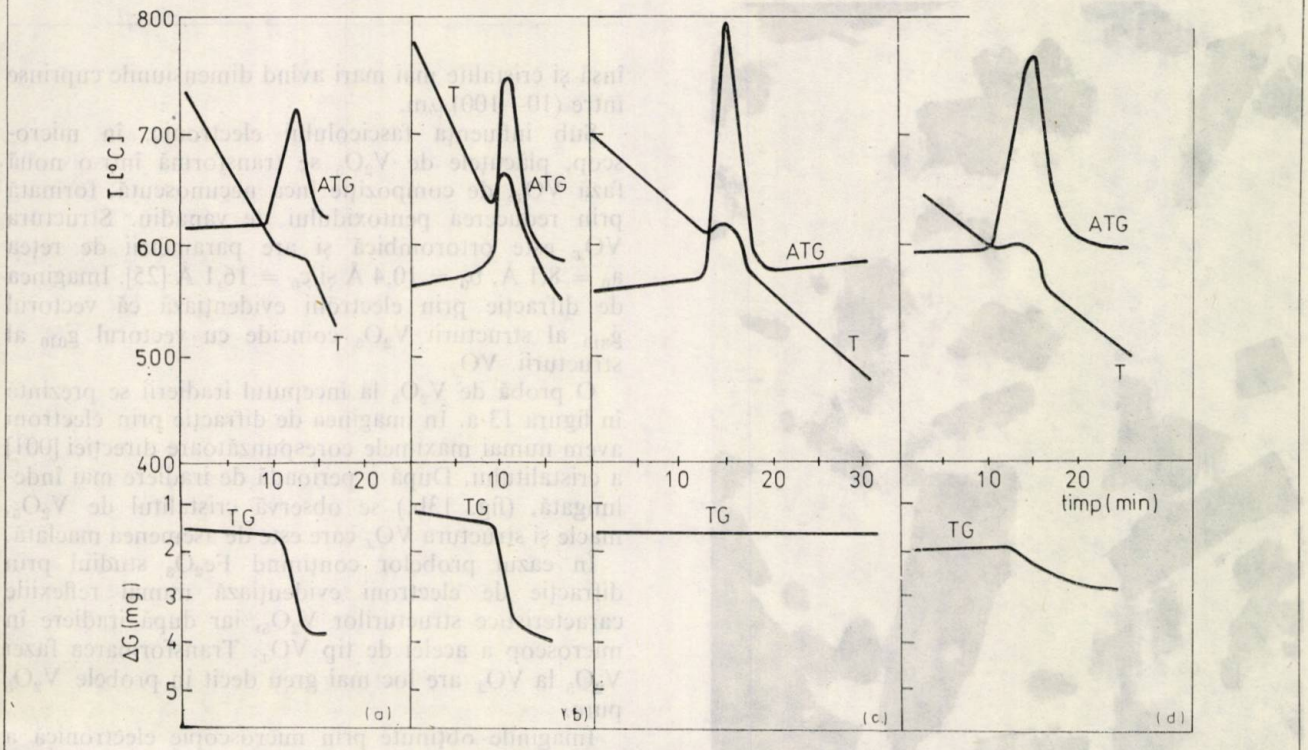


Fig. 11. Termograme tipice pentru:
a — V_2O_5 + 7% mol WO_3; *b* — V_2O_5 + 5% mol MoO_3; *c* — V_2O_5 + 2,5% mol Fe_2O_3; *d* — V_2O_5 + 2,5% mol Fe_2O_3 + 5% mol Li_2O.

rul de ioni V^{4+} şi cel al ionilor T^{6+} este redată în figurile 5 şi 6. Curbele obţinute sînt situate deasupra celor determinate prin măsurători magnetice, deşi prezintă aceeaşi formă de variaţie. Cu toate că s-au folosit metode diferite mult ca principiu, în determinarea numărului de ioni V^{4+} rezultatele sînt în concordanţă acceptabilă, confirmînd faptul că compensarea excesului de sarcină introdus de ioni T^{6+} nu este completă.

În cazul sistemului V_2O_5—Fe_2O_3, la temperatura de cristalizare, $T_{crist.}$., în limita erorilor experimentale nu se evidenţiază o variaţie în greutate. Numărul de ioni V^{4+} în acest caz este probabil mai mic decît 0,3% din totalul ionilor de vanadiu. Ca atare, nu se verifică mecanismul de compensare a ionilor Fe^{3+} ce implică prezenţa unei vacanţe de oxigen [13].

La probele din sistemul V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O se observă o modificare în greutate la $T_{crist.}$, atribuită inducerii de ioni V^{4+} de către cei de litiu. Menţionăm faptul că şi în acest caz raportul r este subunitar, deci nu apare o compensare completă a diferenţelor de sarcină introduse de ionii Li^+ în reţeaua de V_2O_5.

V. Studiul prin microscopie electronică

Pentru a analiza influenţa condiţiilor de preparare, s-au studiat atît probele la care răcirea din starea lichidă s-a făcut foarte lent, fie brusc. Spectrele Mössbauer în cazul probelor conţinînd fier nu au evidenţiat deosebiri ca rezultat al condiţiilor de preparare.

Măsurătorile prin microscopie electronică confirmă rezultatele menţionate. Dimensiunile medii ale cristalitelor în ambele situaţii sînt cuprinse între (0,1—1) μm (fig. 12). În probele răcite lent pot fi observate

Fig. 12. Aspectul general al probelor V_2O_3 răcite rapid.

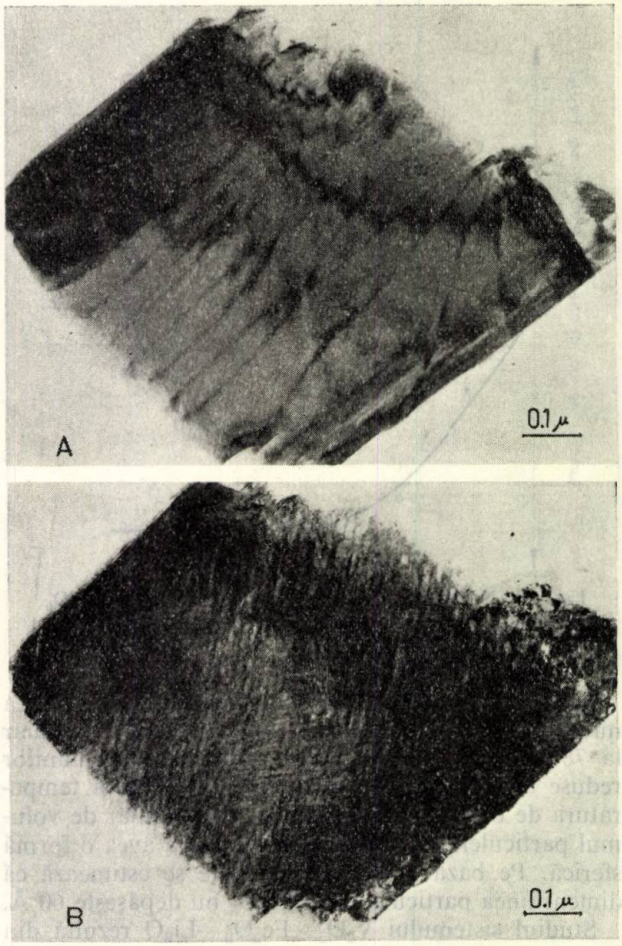


Fig. 13. Imaginea unui cristalit de V_2O_5 nedopat prin microscopie electronică: *A* — la începutul iradierii; *B* — iradiere în fasciculul de electroni.

însă şi cristalite mai mari avînd dimensiunile cuprinse între (10—100) μm.

Sub influenţa fascicolului electronic, în microscop, plăcuţele de V_2O_5 se transformă într-o nouă fază VO_x, de compoziţie încă necunoscută, formată prin reducerea pentoxidului de vanadiu. Structura VO_x este ortorombică şi are parametrii de reţea $a_0 = 8{,}1$ Å, $b_0 = 10{,}4$ Å şi $c_0 = 16{,}1$ Å [25]. Imaginea de difracţie prin electroni evidenţiază că vectorul $\bar{g}_{310}$ al structurii V_2O_5 coincide cu vectorul $\bar{g}_{040}$ al structurii VO_x.

O probă de V_2O_5 la începutul iradierii se prezintă în figura 13 a. În imaginea de difracţie prin electroni avem numai maximele corespunzătoare direcţiei [001] a cristalitului. După o perioadă de iradiere mai îndelungată, (fig. 13b,) se observă cristalitul de V_2O_5, macle şi structura VO_x care este de asemenea maclată.

În cazul probelor conţinînd Fe_2O_3 studiul prin difracţie de electroni evidenţiază numai reflexiile caracteristice structurilor V_2O_5, iar după iradiere în microscop a acelei de tip VO_x. Transformarea fazei V_2O_5 la VO_x are loc mai greu decît în probele V_2O_5 pure.

Imaginile obţinute prin microscopie electronică a probelor cu acelaşi conţinut de Fe_2O_3 avînd $y = 0$ (fig. 14a) şi respectiv $y = 2{,}5\%$ mol Li_2O (fig. 14b) sînt similare. Studiul prin difracţie de electroni evi-

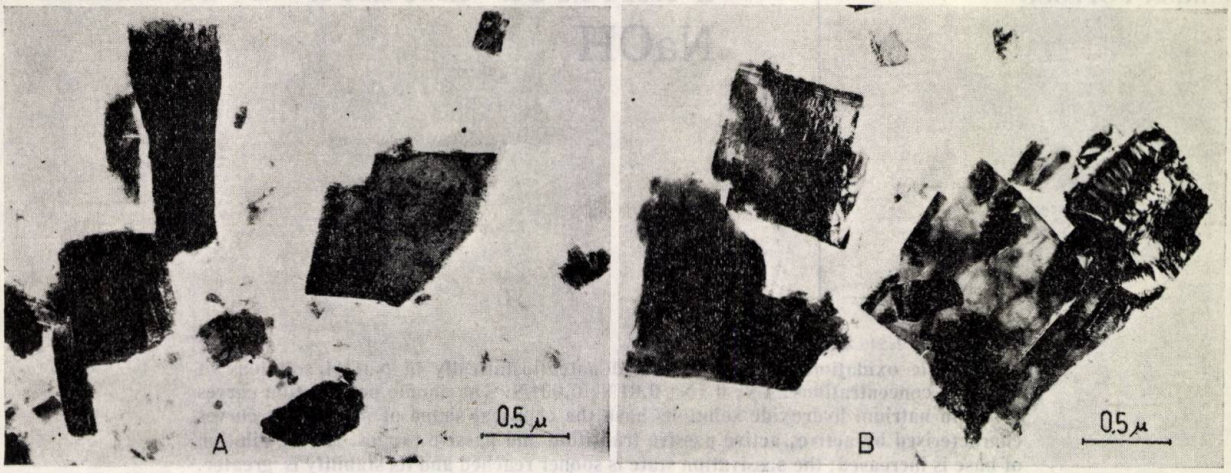


Fig. 14. Imagini prin microscopie electronică ale probelor cu 2,5 % mol. Fe_2O_3: *A* — $y = 0$ % mol Li_2O; *B* — $y = 2{,}5$ % mol Li_2O.

denţiază prezenţa numai a liniilor caracteristice structurii de tip V_2O_5.

În toate probele nu a fost identificată prin microscopie electronică faza Fe_2O_3, deşi prezenţa acesteia este evidenţiată prin măsurători de rezonanţă nucleară gama. Particulele de Fe_2O_3 sînt probabil dispuse ca precipitate de dimensiuni moleculare lîngă defectele de reţea şi apar în contrast împreună cu faza VO_x. Imaginile de difracţie de electroni nu evidenţiază prezenţa reţelei Fe_2O_3. Se confirmă rezultatele măsurătorilor prin efect Mössbauer, ce sugerează dimensiuni extrem de mici ale particulelor de Fe_2O_3. Acestea sînt de ordinul de mărime a dimensiunilor celulei cristaline şi ca atare nu pot fi observate din analiza cu raze X şi prin difracţie de electroni.

VI. Concluzii

S-a evidenţiat că numărul centrilor paramagnetici V^{4+} induşi de ionii Mo^{6+} şi W^{6+} este mai mic ca numărul ionilor T^{6+} şi, ca atare, diferenţele de sarcină introduse în reţea nu sînt complet compensate. Se pot formula unele sugestii privind această comportare.

Se consideră pentru început interferenţa între cîmpurile Coulomb neperiodice ale ionilor T^{6+}. Această interferenţă poate acţiona în sensul de a reduce numărul de ioni aflaţi în starea V^{4+}, comparativ cu numărul de ioni T^{6+}. Este însă dificil de a admite că această interferenţă ar putea avea loc la concentraţii relativ mici pe de o parte, iar pe de altă parte ar putea duce la o scădere aşa de mare a numărului de ioni V^{4+} comparativ cu cantitatea dată de raportul $r = 1$.

Scăderea raportului r odată cu creşterea conţinutului de ioni T^{6+} poate fi considerată admiţînd că V_2O_5 este un semiconductor cuasi-amorf, ceea ce este sugerat de măsurătorile electrice asupra unor monocristale de V_2O_5 [26]. În acest caz înlocuirea ionilor V^{5+} prin ioni T^{6+} nu implică în mod necesar compensarea excesului de sarcină [27, 28].

Supoziţia privind caracterul cvasi-amorf al pentoxidului de vanadiu este întărită şi de studiul sistemului V_2O_5—Fe_2O_3, pentru care nu se poate imagina un mecanism pentru compensarea diferenţelor de sarcină introduse de ionii Fe^{3+}.

Analiza sistemului V_2O_5—Fe_2O_3 ne-a permis să determinăm intervalul de solubilitate al fierului în matricea de V_2O_5. Se menţionează că soluţiile solide nu pot fi separate de particulele mici de Fe_2O_3, dispuse probabil ca precipitate de dimensiuni moleculare lîngă defectele de reţea ale pentoxidului de vanadiu.

Măsurătorile prin raze X, rezonanţa nucleară gama şi difracţie de electroni evidenţiază că pe măsura introducerii de ioni dopanţi în reţeaua V_2O_5 are loc o continuă deformare a reţelei cristaline.

Bibliografie

1. Dimitrieva, L. V., Ioffe, V. A. şi Patrina, I. B., Fiz. Tverd. Tela, **7**, 1965, p. 2754.
2. Ioffe, V. A. şi Patrina, I. B. Phys. Stat Sol. **40**, 1970, p. 389.
3. Gillis, E. şi Boesman, E. Phys. Stat. Sol. **14**, 1966, p. 337.
4. Ioffe, V. A. şi Patrina, I. B. Fiz. Tverd. Tela **10**, 1968, p. 815.
5. Hagenmüller şi colab. Mat. Res. Bull. **1**, 1966, p. 45.
6. Abbdullaev, A. A. şi colab. Sov. Phys. Cryst. **14**, 1969, p. 389.
7. Stănescu, L. şi colab. Rev. Roum. Phys. **21**, 1976, p. 939.
8. Tarama, K. şi colab. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **46**, 1968, p. 185.
9. Coldea, M., Stănescu, L. şi Ardelean, I. Phys. Stat Sol. (a) **26**, 1974, p. K145.
10. Ursu, I. şi Stănescu, L. Colocviul de fizica solidului, Bucureşti, 1964, p. 28.
11. Sperlich, G. Zeit. Phys. **250**, 1972, p. 335.
12. Kazanski, V. B şi colab. Kinetika şi Kataliz. **2**, 1961, p. 862.
13. Jansen, K. şi Sperlich, G. Phys. Stat. Sol. (b) **55**, 1973, p. 495.
14. Burzo, E., Stănescu, L. şi Ungur, D. Solid. State. Comm. **18**, 1976, p. 537.
15. Burzo, E., şi Stănescu, L. Solid State Comm. **20**, 1976, p. 653.
16. Ceauşescu, N. N., Mihalache, G. şi Burzo, E. Rev. Roum. Phys. **18**, 1973, p. 257.
17. Roch, J., C. R. Acad. Sci (Paris) **250**, 1960 p. 2167.
18. Wedekind, J. E., şi Horst, G. Berichte Deut. Chem. Ges **48**, 1965, p. 105.
19. Mulay, L. N., Magnetic Susceptibility, Intersc., 1967, p. 1 782.
20. Walker, L. R. şi colab. Phys. Rev. Lett., **6**, 1961, p. 98.
21. Levy, R. A., Lupis, G. N. P. şi Flinn, P. A., Phys. Chem. Glasses **17**, 1976, p. 94.
22. Levy, R. A. şi Flinn, P. A. Instrum. Meth. **131**, 1976 p. 559.
23. Suzdalev, I. P. Prov. Conf. on Application of Mössbauer Effect, Tihani, 1969, p. 13.
24. Stănescu, L. şi Ardelean, I. Rev. Roum. Phys. **21**, 1976, p. 1049.
25. Tilley, R. J. D. şi Hyde, B. G. J. Phys. Chem Sol. **31**, 1970, p. 1613.
26. Haemers, J., Baentes, E. şi Vennik, J. Phys. Stat Sol. (a) **20**, 1973, p. 381.
27. Mott, N. F. Adv. Phys. **16**, 1976, p. 49.
28. Fritsche, N. Ann. Rev. Mat Sci. **2**, 1972, p. 697.

FLORICA BĂRBULESCU
BELARISA POPESCU

Pasivarea anodică a staniului în NaOH

D.C. 541.135.2:546.81

The anodic oxidation of tin was studied potentiostatically in NaOH solutions of different concentrations: 1N; 0.1N; 0.01N; 0.001N. The anodic polarization curves of tin in natrium hydroxide solutions have the classical shape of passivation curves characterised by active, active passive transition and passive ranges. As the dilution of base is increased, the passivation state is sooner reached and its stability is greater.

Studiul comportării electrochimice a staniului este important din două puncte de vedere:

În primul rînd, Sn este folosit ca material în industria alimentară şi farmaceutică, deci trebuie să posede calităţile necesare rezistenţei în diferite medii.

În al doilea rînd, Sn este un metal scump ce trebuie înlocuit cu aliajele sale.

Procesele anodice care au loc pe electrodul de Sn au fost studiate de numeroşi cercetători: M. Kato [1], Shames El Din şi colaboratorii [2], Pugh [3].

În această lucrare se urmăreşte comportarea anodică a Sn în medii bazice de diferite concentraţii, la diferite temperaturi. S-au obţinut curbele de polarizare anodică cu ajutorul tehnicii potenţiostatice aplicîndu-se trepte de potenţial de 50 mV/15 min şi 1 mV/15 min.

Se calculează gradul de acoperire a suprafeţei electrodului cu ion de OH adsorbit în zona de tranziţie de la activ la pasiv cu ajutorul relaţiilor cinetice date de Conway şi Gilory [4].

Se urmăreşte variaţia gradului de acoperire cu concentraţia şi temperatura.

Metoda experimentală

S-a lucrat cu un electrod de Sn pur, avînd suprafaţa de expunere de 1 cm². Înainte de fiecare măsurătoare suprafaţa de expunere a fost polizată mecanic şi degresată.

S-a folosit o celulă de sticlă în care electrodul de lucru (Sn) a fost înconjurat de sită de platină, care serveşte drept electrod auxiliar.

Potenţialul electrodului de Sn s-a măsurat în raport cu un electrod de calomel, legătura dintre electrodul de lucru şi cel de calomel realizîndu-se cu ajutorul unui capilar Haber-Loogin apropiat cît mai mult de suprafaţa Sn, pentru a micşora rezistenţa chimică. S-a lucrat în soluţii de NaOH p.a. cu următoarele concentraţii: 1; 0,1; 0,01; 0,001N; la temperaturile de 25, 40 şi 60°C. Temperatura din celulă a fost obţinută şi menţinută cu ajutorul unui termostat de precizia ±0,01°C.

S-au obţinut curbele de polarizare anodică cu ajutorul unui potenţiostat Tacussell aplicîndu-se o viteză de baleiere V_b de 50 mV/15 min. Curbele de polarizare au forma caracteristică trecerii metalului din stare activă în stare pasivă. Zona de tranziţie activ — pasiv a fost studiată pe curbe de polarizare anodică obţinute prin aplicarea unei viteze de baleiere de 1 mV/15 min, în scopul evaluării cantitative a gradului de acoperire. Datele experimental arată rolul important al măririi treptei de potenţiale.

Se observă din datele experimentale că, indiferent de mărimea treptei de potenţial, valorile curentului maxim de dizolvare anodică şi pasivare sînt aceleaşi; ceea ce diferă mult sînt mărimile potenţialelor la care se ating aceste valori.

Domeniul activ reprezintă intervalul de potenţial în care are loc dizolvarea continuă a metalului, nerespectînd legea logaritmică a lui Tafel.

Din figurile 1, 2 şi 3 în care sînt prezentate curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 1, 0,1 şi 0,01 N, şi 0,001 N la 25, 40 şi 60°C se observă că potenţialul critic de dizolvare anodică, corespunzător unei viteze maxime de dizolvare anodică, are valori apropiate valorilor corespunzătoare reacţiilor de formare a $Sn(OH)_4$ calculate după relaţia:

$$\varepsilon = 0{,}752 - \frac{0{,}0002\,T}{4} \log [OH^-] \qquad (1)$$

Tabelul 1

VALORILE POTENŢIALULUI CRITIC DE DIZOLVARE ANODICĂ ε

Temperatura, °C	NaOH	1 N	0,1 N	0,01 N	0,001 N
25	ε(V) calc.	−0,752	−0,73635	−0,7207	−0,7050
40	ε(V) calc.	−0,752	−0,7373	−0,7226	−0,7079
60	ε(V) calc.	−0,752	−0,7353	−0,7187	−0,70205
25	ε(V) exp.	−0,710	−0,725	−0,700	−0,690
40	ε(V) exp.	−0,730	−0,700	−0,710	−0,700
60	ε(V) exp.	−0,750	−0,720	−0,700	−0,680

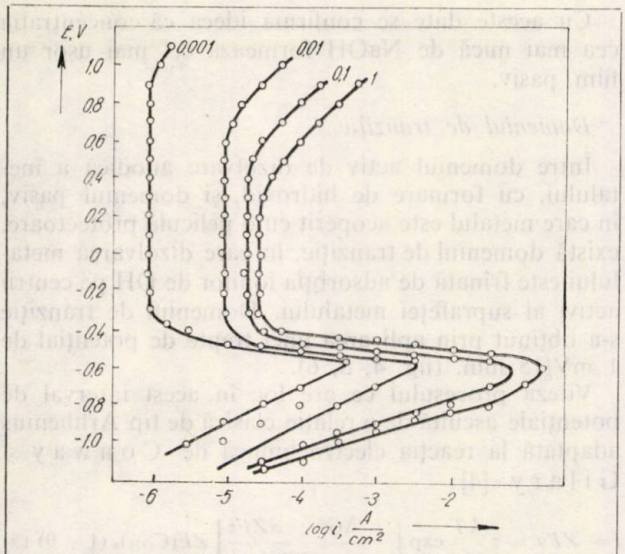


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 1, 0,1, 0,01 şi 0,001N. V_b = 50 mV/15 min, la 25°C.

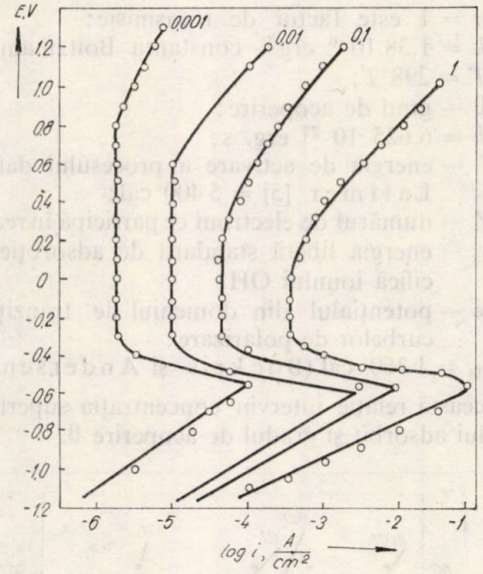


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 1, 0,1, 0,01 şi 0,001 N. V_b = 50 mV/15 min, la 40°C.

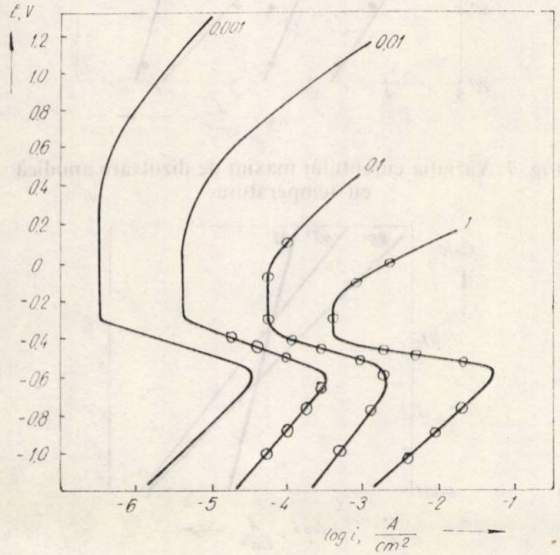


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 1, 0,1, 0,01 şi 0,001 N. V_b = 50 mV/15 min, la 60°C.

Curentul maxim de dizolvare anodică variază linear cu concentraţia bazei şi temperatura mediului aşa cum se arată în figurile 4 şi 5.

Curba de polarizare anodică are un domeniu în care se prezintă sub formă de dreaptă supunîndu-se legii lui Tafel:

unde:

$$\eta = a + b \log i \qquad (2)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha ZF} \qquad i = k \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right)$$

η este supratensiunea; i — curentul de dizolvare;
a, b — constante; F = 96 500 A. s;
α — coeficient de transfer = 0,5; Z = 2

Pantele acestei drepte sînt:

NaOH, N	1	0,1	0,01	0,001
Panta,	0,77	0,75	0,70	0,62

Din variaţia cu temperatura a curentului maxim de dizolvare (fiig. 7), conform legii lui Arrhenius, s-au calculat energiile de activare ale procesului anodic:

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \qquad \Delta G = 2 \times 2{,}303 \frac{\log i_2 - \log i_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \qquad (3)$$

S-au comparat aceste valori cu cele obţinute folosind relaţia lui Tafel.

Energia de activare: $\Delta G = 0{,}24\ \alpha Z\eta F$ (4)

În expresia energiei de activare pentru reacţia de dizolvare anodică va fi folosită supratensiunea η pentru o creştere de 10 ori a curentului, pentru a ne plasa în condiţii identice de comparaţie.

Între valorile energiei de activare obţinute din variaţia cu temperatura a curentului maxim de dizolvare şi cele obţinute din relaţia Tafel există o bună concordanţă.

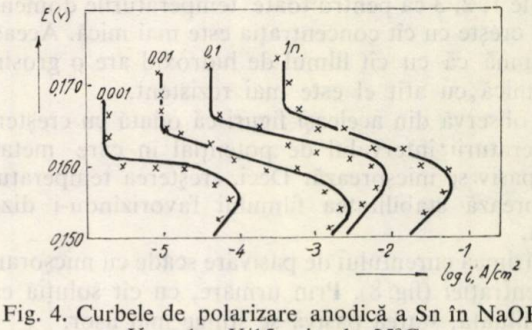


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH. V_b = 1 mV/15 min, la 25°C.

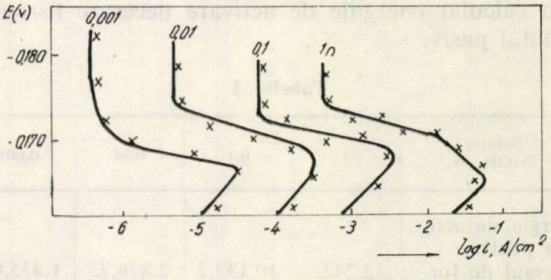


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH. V_b = 1 mV/15 min, la 40°C.

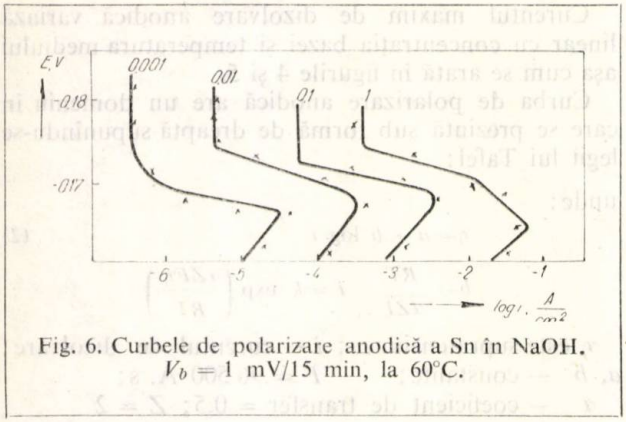


Fig. 6. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH. V_b = 1 mV/15 min, la 60°C.

Tabelul 2

Soluția NaOH, N	1	0,1	0,01	0,001
$\Delta G = F(T)$, cal (Arrhenius)	17 963,4	17 517,31	16 305,74	14 147,66
$\Delta G = 0{,}24\ \alpha ZF\eta$, cal (Tafel)	17 833,20	17 370	15 212	14 359

Aceste date arată că dizolvarea anodică are loc cu atît mai ușor cu cît concentrația bazei este mai mică.

Domeniul pasiv

Odată cu atingerea potențialului Flade și a curentului de pasivare i_p corespunzător, are loc acoperirea întregii suprafețe cu ioni de OH adsorbiți care formează pe suprafața anodului un film subțire format dintr-un amestec de $Sn(OH)_2$ și $Sn(OH)_4$ așa cum s-a arătat în lucrările [1, 2, 3].

Domeniul pasiv începe la toate concentrațiile și temperaturile la același potențial 0,4 V cînd se aplică treapta de potențial 50 mV/15 min. Se observă din figurile 1, 2, 3 că pentru toate temperaturile domeniul pasiv crește cu cît concentrația este mai mică. Aceasta înseamnă că cu cît filmul de hidroxid are o grosime mai mică cu atît el este mai rezistent.

Se observă din aceleași figuri că odată cu creșterea temperaturii intervalul de potențial în care metalul este pasiv se micșorează. Deci, creșterea temperaturii micșorează stabilitatea filmului favorizîndu-i dizolvarea.

Mărimea curentului de pasivare scade cu micșorarea concentrației (fig. 8). Prin urmare, cu cît soluția este mai diluată, starea pasivă se stinge mai ușor.

Din variația cu temperatura a curentului de pasivare s-au calculat energiile de activare necesare formării filmului pasiv.

Tabelul 3

Soluția NaOH, N	1	0,1	0,01	0,001
Energia de activare pentru procesul de formare a filmului pasiv, cal	32.242	10.133,2	2.878,75	1.435,072

Cu aceste date se confirmă ideea că concentrația cea mai mică de NaOH formează cel mai ușor un film pasiv.

Domeniul de tranziție

Între domeniul activ de dizolvare anodică a metalului, cu formare de hidroxid, și domeniul pasiv, în care metalul este acoperit cu o peliculă protectoare, există domeniul de tranziție, în care dizolvarea metalului este frînată de adsorbția ionilor de OH pe centrii activi ai suprafeței metalului. Domeniul de tranziție s-a obținut prin aplicarea unei trepte de potențial de 1 mV/15 min. (fig. 4, 5, 6).

Viteza procesului ce are loc în acest interval de potențiale ascultă de o relație clasică de tip Arhhenius adaptată la reacția electrochimică de Conway și Gilary [4]:

$$i = ZF\nu = \tau \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^* - \alpha ZF\varepsilon}{RT}\right] ZF(C_{OH})_s (1-\theta) \quad (5)$$

unde:

$\tau = 1$ este factor de transmisie;
$k = 1{,}38.10^{-6}$ erg — constanta Boltzmann;
$T = 298°T$;
θ — grad de acoperire;
$h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg. s;
ΔG^{o*} — energia de activare a procesului dată de Latimer [5] = 5 400 cal;
Z — numărul de electroni ce participă în reacție;
ΔG_{ads} — energia liberă standard de adsorbție specifică ionului OH;
ε — potențialul din domeniul de tranziție al curbelor de polarizare;
ΔG_{ads} = 1 360 cal (Bockris și Andersen [6]).

În această relație intervin concentrația superficială a ionului adsorbit și gradul de acoperire θ.

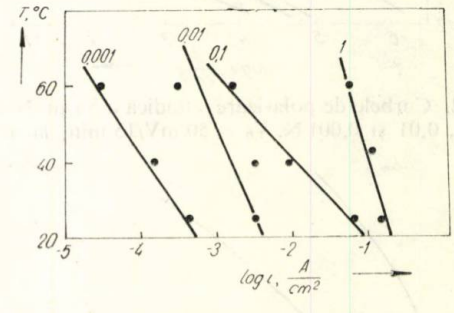


Fig. 7. Variația curentului maxim de dizolvare anodică cu temperatura.

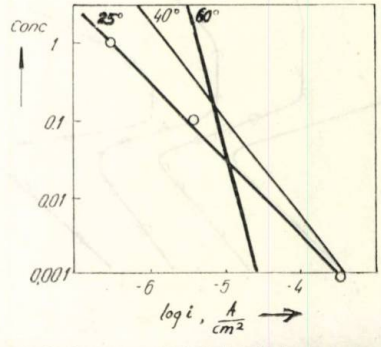


Fig. 8. Variația potențialului Flade cu temperatura

Concentrația superficială a ionilor de OH^- este legată de concentrația C_{OH^-} de volum printr-o relație de forma următoare:

$$(C_{OH^-})_s = (C_{OH^-})_v \exp\left[-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right] \quad (6)$$

C_{OH^-} este concentrația soluției de lucru.

Înlocuind expresia concentrației superficiale în prima relație se obține:

$$i = \tau \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{0*} - \alpha z F \varepsilon}{RT}\right] ZF(C_{OH^-})_v \exp\left[-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right](1-\theta)$$

Acest lucru este în concordanță cu mărimea domeniului pasiv obținut cu o treaptă de potențial de 50 mV/15 min.

Logaritmînd relația (6) și introducînd mărimile tabelate pentru aceste procese, se obțin relațiile:

$25°C, \log.(1-\theta) = \log i - 17{,}693 + 148\varepsilon - \log 386\,000\, C_{OH^-}$ (7)

$40°C, \log.(1-\theta) = \log i - 17{,}3665 + 134\,\varepsilon - \log 386\,000\, C_{OH^-}$ (8)

$60°C, \log.(1-\theta) = \log i - 17{,}2904 + 127,\, \varepsilon - \log 386\,000\, C_{OH^-}$ (9)

În relațiile (7, 8, 9) introducînd valorile curenților i și ale potențialelor domeniului de tranziție ε din curbele de polarizare anodică obținute prin aplicarea unei trepte de potențial de 1 mV/15 min, se obțin valorile gradului de acoperire θ, date în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE GRADULUI DE ACOPERIRE ÎN ZONA DE TRANZIȚIE ACTIV – PASIV

Temperatura, °C	Na OH conc, N	log i, A/cm²	ε, V	θ
25	1	−1,3	0,145	0,239
	0,1	−2,5	0,145	0,5207
	0,01	−3,75	0,145	0,614
	0,001	Curba deplasată spre valori mai pozitive		
40	1	−1,75	0,160	0,135
	0,1	−2,20	0,160	0,387
	0,01	−3,70	0,160	0,437
	0,001	−4,6	0,160	0,513
60	1	−1,93	0,171	0,048
	0,1	−3	0,171	0,190
	0,01	−4,06	0,171	0,295
	0,001	−5,6	0,171	0,342

Acest tabel ca și curbele de polarizare obținute cu 50 mV/15 min arată că pentru același potențial, la fiecare temperatură, gradul de acoperire este mai mare cu cît concentrația este mai mică.

Cu cît temperatura crește și potențialul ales este mai pozitiv, gradul de acoperire este mai mic.

Acest lucru este în concordanță cu mărimea domeniului pasiv obținut cu o treaptă de potențial de 5 mV/15 min.

Concluzii

Din curbele de polarizare anodică a Sn în diferite concentrații de NaOH, la 25 și 40 și 60°C, rezultă:

1. Pînă la atingerea potențialului critic de dizolvare anodică care corespunde formării $Sn(OH)_4$ are loc dizolvarea metalului conform legii lui Tafel.

2. Din momentul atingerii potențialului critic de dizolvare anodică are loc adsorbția ionilor OH în centrii activi de dizolvare ai suprafeței metalului adsorbit ce provoacă blocarea acestor centri activi [7].

Dizolvarea anodică nu mai ascultă de legea lui Tafel.

3. Odată cu atingerea potențialului Flade, are loc acoperirea întregii suprafețe de ioni de OH adsorbiți, care formează pe suprafața anodului un film subțire format (menționat și în lucrările [1, 2, 3]) dintr-un amestec de $Sn(OH)_2$ și $Sn(OH)_4$.

4. Filmul pasivant se formează cu atît mai repede și este cu atît mai stabil cu cît concentrația bazei este mai mică, fapt dovedit de:

— creșterea domeniului pasiv odată cu micșorarea concentrației;

— micșorarea curentului maxim de dizolvare anodică și a curentului de pasivare odată cu concentrația;

— gradul de acoperire a suprafeței, calculat din date experimentale, care este mai mare în soluții mai diluate (tabelul 4);

— valorile energiilor de activare pentru procesul de dizolvare și pasivare.

5. Creșterea temperaturii întîrzie atingerea stării pasive și reduce domeniul ei de existență.

Tabelul 4 arată că la temperaturi mai mari, deși potențialul zonei de tranziție este mai pozitiv, gradul de acoperire este mai mic.

— Creșterea temperaturii are ca efect o mărire a curentului de pasivare și o micșorare a curentului maxim de dizolvare anodică.

Bibliografie

1. Masayoshi, Kato. Bull. Chem. Soc. Japan. 35, 10. 1962. p. 1711.
2. Shames, A. M. El Din. Electrochimica Acta 9, nr. 4. 1964. p. 883.
3. Pugh, M., Warner, L. M., Gabe, D. R., Corrosion Science 7. nr. 12. 1967, p. 807.
4. Gelory, D., Conway, V. E. J. Phys. Chem. 169, nr. 4. 1965. p.
5. Latimer, W. M. The oxidation state of the elements and their potentials in aqueous solutions, New York, 1952.
6. Bockris, JO'M. și Andersen, T N. Electrochimica Acta 9, nr. 4, 1964, p. 347.
7. Tunold, R. și Broli A, Corrosion Science 13, nr. 3, 1973, p. 61.

MARIA ZAHARESCU
EVA BĂRBULESCU
GEORGETA JITIANU
JOSEFINA MANOLACHE
LUMINIȚA PICULESCU
PETRE IONESCU

Coroziunea fiolelor de sticlă în contact cu soluții de medicamente cu *p*H diferit

D.C. 620.193.4 : 615.7

The corrosion of glass surfaces by parenteral solutions of different *p*H values has been studied employing both direct methods (electronic microscopy and scanning electronic microscopy) and indirect methods (pH variation of corrosive solution as a function of the contact time). The dependence of the corrosion nature on the glass composition, as well as on the *p*H range of the attack solution has been established.

Sticlele silicatice au în general rezistență chimică ridicată la coroziune și acest fapt a determinat pe mulți cercetători, în mod eronat, să considere sticla ca fiind o substanță „inertă".

În realitate, suprafața sticlei se caracterizează prin existența unor legături chimice incomplet satisfăcute, stări de coordinare ale ionilor mai scăzute decît în masa sticlei, o compoziție chimică modificată, datorită volatilizării sau migrării din interior către suprafața sticlei a unor componenți din topitură în timpul prelucrării acesteia, precum și în urma unor tratamente ulterioare, și prin existența microfazelor vitroase.

Datorită acestor caracteristici, suprafața sticlelor este afectată de anumiți factori din mediul înconjurător, suferind fenomenul de coroziune.

Atacul suprafețelor de sticlă este un proces complex, depinzînd în foarte mare măsură de *p*H-ul și temperatura agentului de coroziune. Numeroase studii [1—4] au evidențiat efectul *p*H-ului mediului de corodare asupra procesului de coroziune, stabilind că cu cît soluția de corodare are un *p*H mai depărtat de neutru, cu atît efectul de coroziune a sticlei este mai pronunțat. De asemenea, cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît procesul de coroziune este mai puternic [5, 6].

Analiza proceselor de coroziune a suprafețelor de sticlă în diferite medii a stabilit posibilitatea încadrării lor în două tipuri generale [7]:

— coroziunea cu formare de gel protector;
— coroziunea distructivă a masei vitroase.

Procesul de coroziune se produce în mai multe etape:

— În prima, are loc o hidroliză a legăturilor slabe de tip O — Na, după reacția:

$$\equiv Si-O-Na + H_2O \rightarrow \underbrace{\equiv Si-OH}_{gel} + Na^+ + OH^- \quad (1)$$

Gelul rezultat din reacție fiind practic insolubil, va fi reținut pe suprafața sticlei.

— În a doua etapă, ionii OH^- rezultați în etapa (1) măresc alcalinitatea mediului corosiv, astfel încît noii componenți ai sticlei pot fi atacați, și procesul se desfășoară după reacția:

$$\equiv Si-O-Si\equiv + OH^- \rightarrow \equiv Si-O^- + \underbrace{\equiv Si-OH}_{gel} \quad (2)$$

În mediu acid, procesul de coroziune se oprește în etapa (1) datorită neutralizării ionilor de OH^- eliberați.

Trebuie subliniat faptul că în etapa (2) are loc ruperea celor mai tari legături din sticle, dintre atomii de siliciu și oxigenii puntați $\left(\equiv Si-O-Si\equiv\right)$.

Procesul conduce, de asemenea, la formarea gelului de silice și inducerea unor noi centri de atac, $\equiv Si-O^-$, capabili să disocieze o nouă moleculă de apă, conform reacției:

$$\equiv Si-O^- + H_2O \rightarrow \equiv Si-OH + OH^- \quad (3)$$

Această etapă, a treia, este similară etapei (1), dar apare numai ca o succesiune a etapelor (1) și (2).

Procesul cel mai puțin probabil ar fi ruperea unei punți $\equiv Si-O-Si\equiv$ printr-o reacție de hidroliză de tipul:

$$\equiv Si-O-Si\equiv + H_2O \rightarrow 2\equiv Si-OH \quad (4)$$

Dacă acest proces ar fi favorizat, în condiții obișnuite, sticla de cuarț ar fi instabilă față de apă.

Din acest mecanism global rezultă următoarele:

— în mediu acid și neutru, mecanismul coroziunii diferă față de cazul mediului alcalin; în primul caz are loc formarea treptată a unui gel de silice, prin

care practic ionii de Na^+ nu mai pot difuza, procesul de coroziune terminîndu-se după un interval de timp. Pentru mediu neutru şi acid, reacţia determinantă pentru viteza procesului este reacţia (1);

— în mediu alcalin, procesul de coroziune poate fi iniţiat din etapa (2) fără necesitatea realizării etapei (1), iar valorile *p*H-ului peste 9,8 determină reacţia de solubilizare a gelului protector, astfel încît atacul are un efect distructiv şi sticla este atacată în toată masa ei [8]. Viteza de corodare este determinată în acest caz de reacţiile (1) şi (2).

Partea experimentală

Coroziunea suprafeţelor de sticlă s-a urmărit atît direct, prin modificarea stării suprafeţelor de sticlă, cît şi indirect, prin modificarea caracteristicilor fizico-chimice ale mediului de corodare.

Procesul de coroziune a fost studiat pe fiole de sticlă avînd compoziţiile prezentate în tabelul 1. Cele trei sticle studiate sînt sticle neutre (silico-boro-alumino-sodo-barice) elaborate în scopul stocării medicamentelor. Sticlele *A* şi *B* sînt de provenienţă indigenă, iar sticla *C* este o sticlă din import.

Mediile de coroziune au fost soluţiile de medicamente prezentate în tabelul 2, avînd *p*H-ul cuprins între 5 şi 9,3, provenind din producţia curentă a Întreprinderii de medicamente — Bucureşti. Procesul de coroziune a fost urmărit la temperatura mediului ambiant pentru intervale de timp cuprinse între 0 şi 16 luni.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A STICLELOR STUDIATE

Componenţi	Concentraţia, %		
	sticla A	sticla B	sticla C
SiO_2	72,98	74,05	75,13
Al_2O_3	5,30	5,32	6,19
B_2O_3	10,45	7,52	7,68
CaO	0,86	1,01	0,96
MgO	—	—	0,14
BaO	3,28	2,76	2,35
Na_2O	6,53	8,02	6,86
K_2O	0,24	0,75	0,05
Fe_2O_3	0,19	0,27	0,06
TiO_2	0,18	0,13	—

Tabelul 2

MEDIILE DE COROZIUNE

Denumirea	Limitele admise de variaţie a *p*H-ului
Apă distilată	5,0—7,0
Vitamina C	5,0—6,5
Calciu gluconic	5,5—7,5
Fosfobion	8,7—9,3

Metode experimentale

Sticlele studiate au fost caracterizate din punctul de vedere al stabilităţii chimice faţă de apă, prin măsurarea conductibilităţii electrice a suspensiilor de pulberi de sticlă în apă [9], iar stabilitatea faţă de alcalii s-a determinat prin măsurarea pierderii în greutate a probelor de sticlă la fierbere în amestec de soluţii normale de hidroxid şi carbonat de sodiu (STAS 598—65).

Starea suprafeţelor de sticlă şi modificările suferite în timp au fost urmărite prin microscopie electronică pe replici de Pt—C (microscop Tesla BS 613) şi microscopie electronică cu baleiaj (Jeol JSM 50 A).

Variaţia valorii *p*H-ului soluţiilor de medicamente în timp a fost determinată cu ajutorul unui *p*H-metru Clamann Grahnert MV-85 RDG, iar modificarea conductibilităţii electrice — cu ajutorul unui conductometru Radelkis OK-102/1-RPU.

Interpretarea rezultatelor

Valorile stabilităţilor chimice ale sticlelor studiate, caracterizate prin valorile conductibilităţilor electrice ale suspensiilor de pulberi de sticlă în apă, sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

STABILITĂŢILE CHIMICE ALE STICLELOR FAŢĂ DE APĂ ŞI ALCALII

Denumirea probei	Conductibilităţile electrice, μS		Stabilitatea faţă de alcalii, mg/dm³
	30 s	30 min.	
Sticlă A	17	23,5	116
Sticlă B	71	81,5	78
Sticlă C	21	29,5	102

Din examinarea rezultatelor prezentate se pot trage următoarele concluzii:

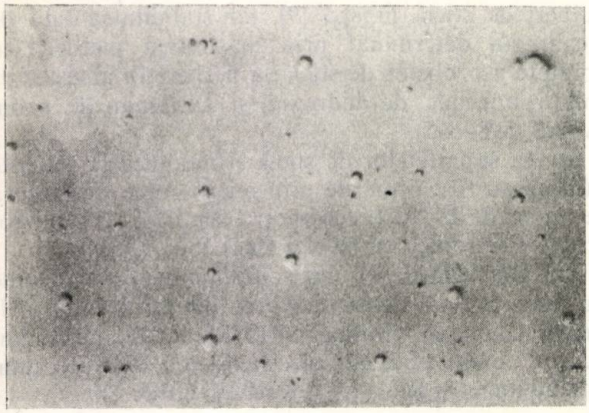
a) valorile conductibilităţilor suspensiilor de pulberi de sticlă în apă indică o dependenţă faţă de conţinutul în alcalii al compoziţiilor studiate. Astfel, sticla A, cu conţinutul cel mai scăzut de oxizi alcalini ($Na_2O + K_2O = 6{,}8\%$), dă naştere suspensiei cu cea mai mică conductibilitate electrică (23,5 μS); sticla C, cu un conţinut de oxizi alcalini (6,9%) apropiat de cel al sticlei A, are o conductibilitate de 29,5 μS, în timp ce sticla B, cu o concentraţie de 8,8% R_2O, are cea mai ridicată conductibilitate electrică (81,5 μS);

b) toate sticlele examinate tind după un interval de 30 min. către o valoare-limită a conductibilităţii, după care extragerea alcaliilor din sticle este neînsemnată;

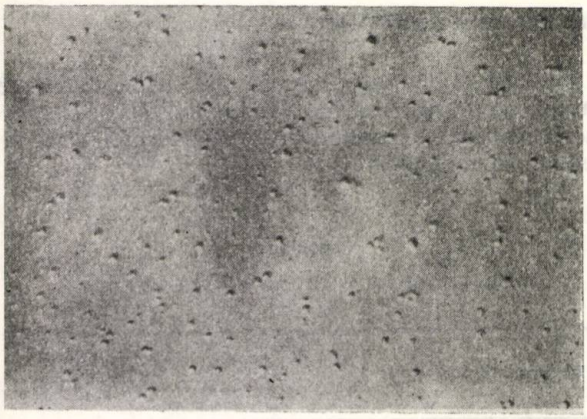
c) în cazul stabilităţii faţă de alcalii, sticla B prezintă stabilitatea cea mai bună în concordanţă cu faptul binecunoscut că stabilitatea faţă de alcalii creşte pe măsură ce conţinutul în componenţii acizi ai sticlei scade [10].

Modificarea suprafeţelor de sticlă în procesul coroziunii

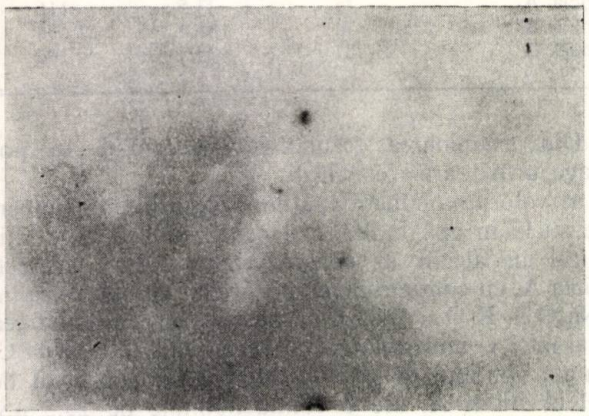
Evidenţierea modificărilor care au loc în structura suprafeţelor de sticlă în contact prelungit cu soluţiile de medicamente s-a efectuat prin studii de micro-



a.



b.



c.

Fig. 1. Imagini de microscopie electronică ale suprafeţelor interioare ale fiolelor de sticlă sterilizate:
a — sticlă A; *b* — sticlă B; *c* — sticlă C. Mărirea: X 15.300.

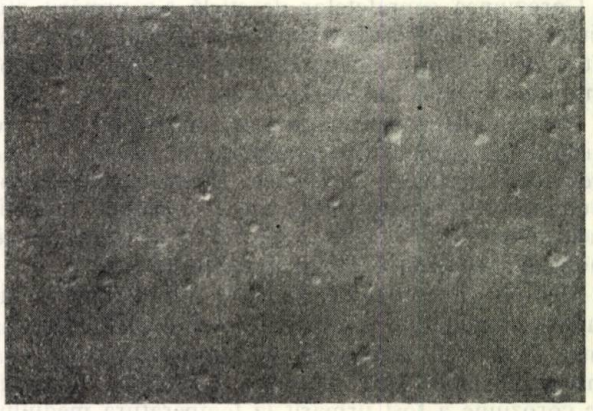
scopie electronică, considerînd drept referinţă suprafaţa sticlelor spălate şi sterilizate la 120°C, timp de 20 min. Micrografiile caracteristice sînt prezentate în figura 1.

Sticla A prezintă microfaze vitroase dispuse pe toată suprafaţa probei. Sticla B are un aspect asemănător cu al sticlei A, însă cu o incidenţă mai ridicată a neomogenităţilor superficiale. Sticla C prezintă o microstructură omogenă, în care neomogenităţile superficiale apar accidental.

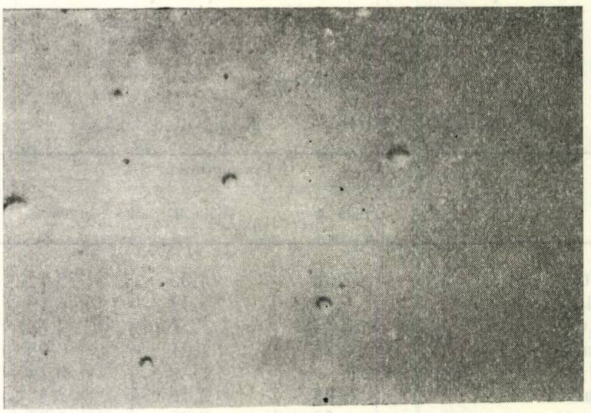
Examinînd, comparativ, comportarea celor trei sticle studiate în contact prelungit cu soluţii cu *p*H diferit, se constată următoarele:

Apa distilată înfiolată timp îndelungat manifestă, pentru toate tipurile de sticle studiate, un efect de corodare a microfazelor vitroase bogate în oxizi alcalini, alături de apariţia unor formaţiuni de depozit, gel (fig. 2).

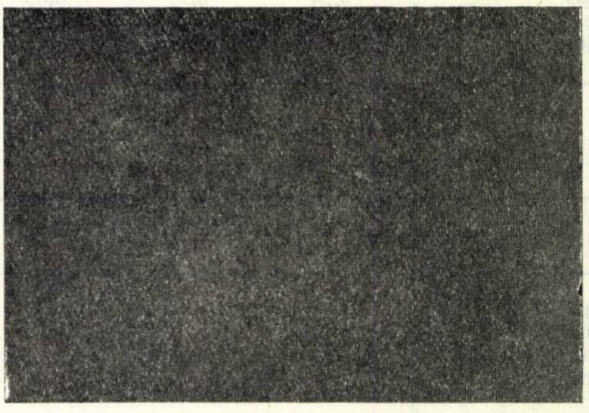
Vitamina C în soluţii slab acide (*p*H = 5,6) determină apariţia pe micrografiile electronice, în mod preponderent, a formaţiunilor de depozit (fig. 3a), iar în cazul unor sticle mai puţin omogene, a formaţiunilor cristaline caracteristice (fig. 3b).



a.



b.



c.

Fig. 2. Imagini de microscopie electronică ale suprafeţelor interioare ale fiolelor de sticlă în care s-a înfiolat apă distilată:
a — sticlă A; *b* — sticlă B; *c* — sticlă C. Mărirea: X 15.300.

Calciul gluconic, cu un *p*H apropiat de cel al apei distilate (*p*H = 6,6), a atacat în mică măsură suprafața sticlelor analizate, aspectul general al probelor fiind foarte asemănător (fig. 4). Şi în acest caz apar formațiuni de depozit.

Efectul soluțiilor de *fosfobion* (*p*H = 9,1) asupra suprafețelor de sticlă a fost studiat atît prin microscopie electronică cu baleiaj (fig. 5), cît şi prin microscopie electronică pe replici (fig. 6).

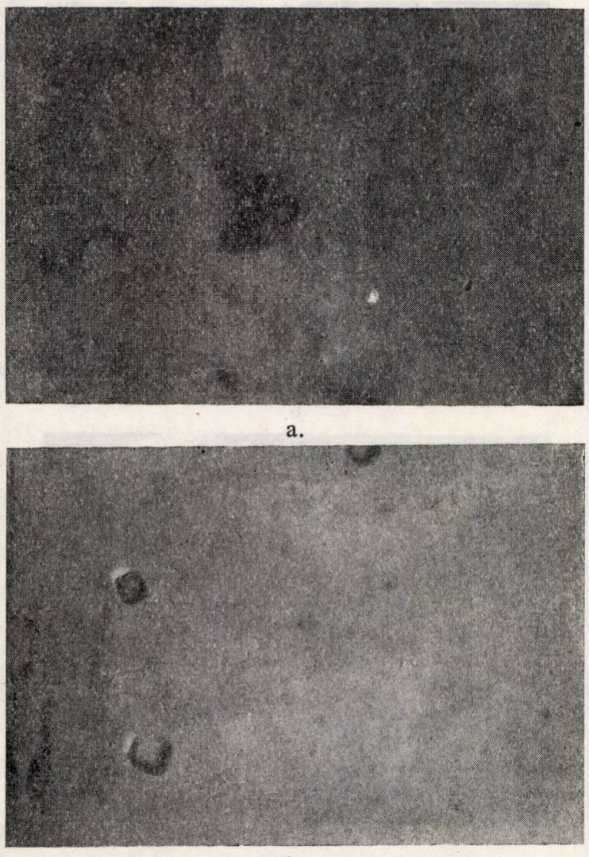
În primul caz, se pune în evidență faptul că suprafața sticlei, inițial rugoasă (fig. 5a), a fost polizată chimic, în urma procesului de coroziune obținîndu-se o suprafață netedă, străbătută de şanțuri de coroziune caracteristice (fig. 5b), descrise şi în literatură [11].

Studiile de microscopie electronică pe replici (fig. 6) au confirmat rezultatele menționate, dar datorită puterii de rezoluție mărite au evidențiat următoarele:

— matricea sticlei C este mai uniform corodată;

— în lungul şanțurilor de coroziune se pot observa microfaze vitroase, care sînt mai numeroase şi mai bine dezvoltate în cazul sticlei *B* decît în cazul sticlei *C*.

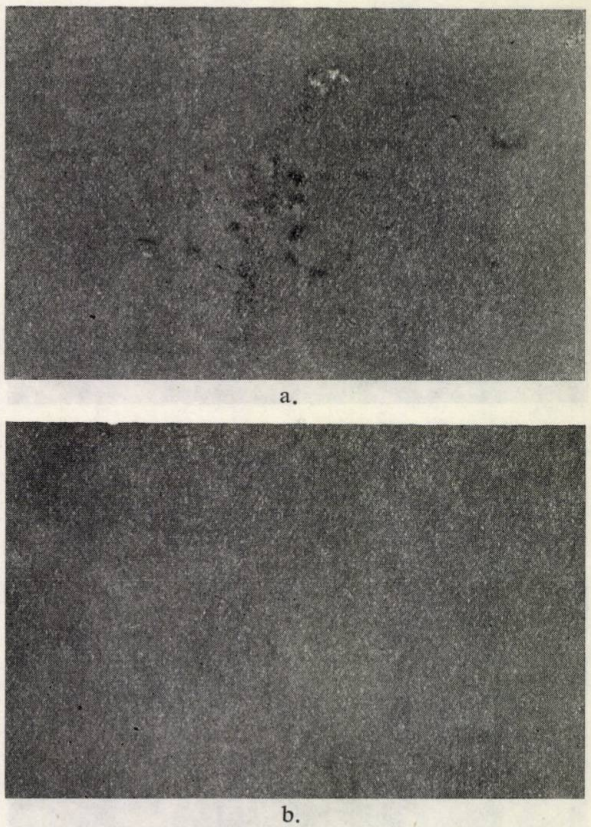
Un aspect caracteristic al coroziunii suprafețelor de sticlă de către soluția alcalină de fosfobion a fost pus în evidență prin microscopie electronică cu baleiaj pe fracturi ale pereților de sticlă (fig. 7). În figura prezentată se observă exfolieri ale straturilor superficiale ale pereților fiolelor în urma atacului.



a.

b.

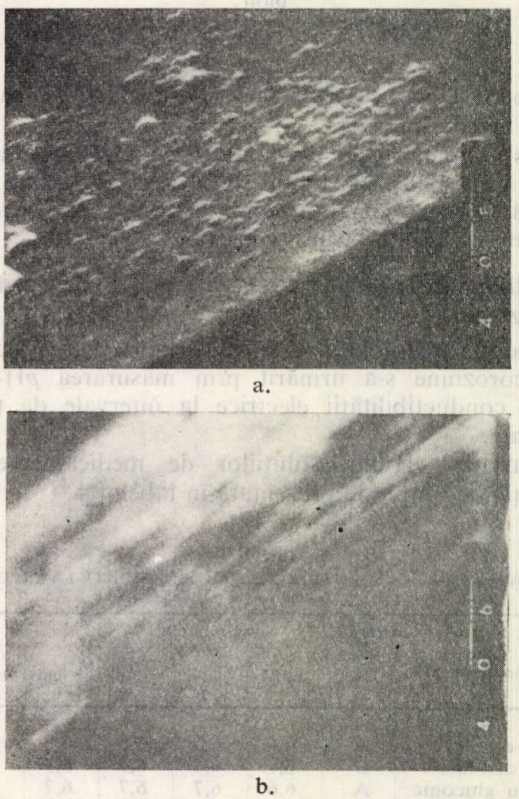
Fig. 3. Imagini de microscopie electronică ale suprafețelor interioare ale fiolelor în care s-a înfiolat vitamina C:
a — sticlă C; *b* — sticlă A; Mărirea: X 15.300.



a.

b.

Fig. 4. Imagini de microscopie electronică ale suprafețelor interioare ale fiolelor în care s-a înfiolat calciu gluconic:
a — sticlă C; *b* — sticlă A. Mărirea: X 10.000.



a.

b.

Fig. 5. Imagini de microscopie electronică cu baleiaj ale suprafețelor interioare ale fiolelor în care s-a înfiolat fosfobion:
a — sticlă C inițială; *b* — sticlă C în care s-a înfiolat fosfobion timp de 16 luni. Mărirea: X 1.000.

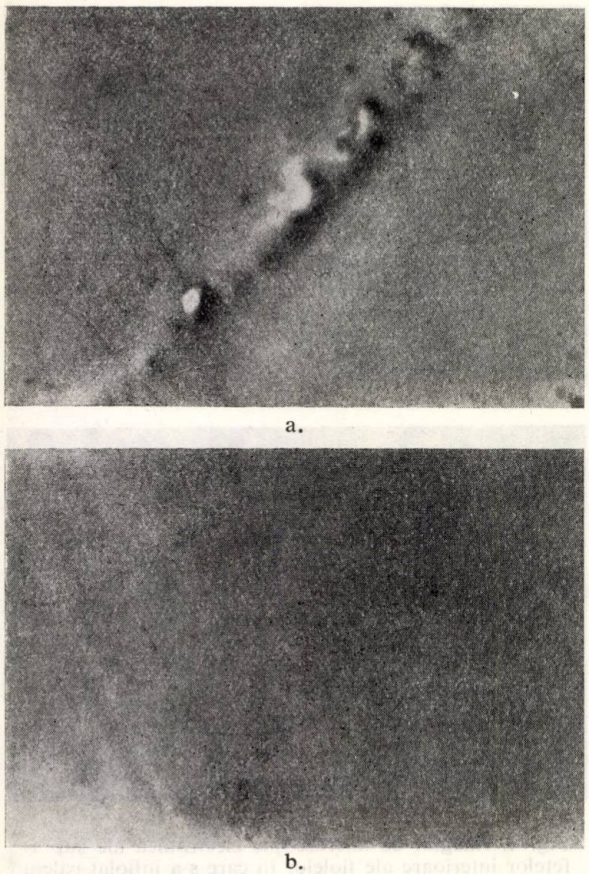


Fig. 6. Imagini de microscopie electronică ale suprafeţelor interioare ale fiolelor în care s-a înfiolat fosfobion:
a — sticlă B; *b* — sticlă C. Mărirea: X 15.300.

Proba de fiolă neatacată prezintă în fractură o suprafaţă netedă.

Aspectul probelor corodate în contact cu soluţiile alcaline a evidenţiat faptul că în acest caz nu au fost atacate preponderent numai microfazele vitroase bogate în alcalii, ci însăşi matricea silicioasă.

Modificarea mediilor de coroziune în procesul de coroziune

Modificarea soluţiilor de medicamente în procesul de coroziune s-a urmărit prin măsurarea *p*H-ului şi a conductibilităţii electrice la intervale de timp diferite.

Variaţia *p*H-ului soluţiilor de medicamente în funcţie de timp este prezentată în tabelul 4.

Tabelul 4

VARIAŢIA *p*H-ULUI SOLUŢIILOR DE MEDICAMENTE LA DIFERITE INTERVALE DE STOCARE

Soluţia de medicament	Tipul de sticlă	*p*H/25°C				
		iniţial	4 luni	8 luni	10 luni	16 luni
Apă distilată	A	6,4	6,5	6,5	6,5	6,5
Apă distilată	B	6,7	6,8	6,9	6,9	6,9
Calciu gluconic	A	6,6	6,7	6,7	6,7	6,7
Calciu gluconic	C	6,6	6,7	6,7	6,7	6,7
Vitamina C	A	5,6	5,7	5,8	5,8	5,8
Vitamina C	B	5,6	5,7	5,8	5,8	5,8
Fosfobion	B	9,1	9,2	9,2	9,2	9,2

Se constată că în toate cazurile are loc o creştere a valorii *p*H-ului în timp, ca urmare a dizolvării componenţilor din sticlă. Valorile *p*H-ului tind către valori constante. Valorile maxime ale *p*H-ului se ating după intervale de timp de 4—8 luni, după care soluţiile de medicamente nu mai suferă modificări însemnate ca urmare a procesului de coroziune.

Creşterea valorilor *p*H-ului este mică, în toate cazurile menţinîndu-se în limitele impuse de normele în vigoare pentru soluţiile de medicamente studiate (tabelul 2).

Variaţia conductibilităţii electrice a soluţiilor de medicamente este redată în tabelul 5. Se observă o creştere a conductibilităţii electrice în funcţie de timp,

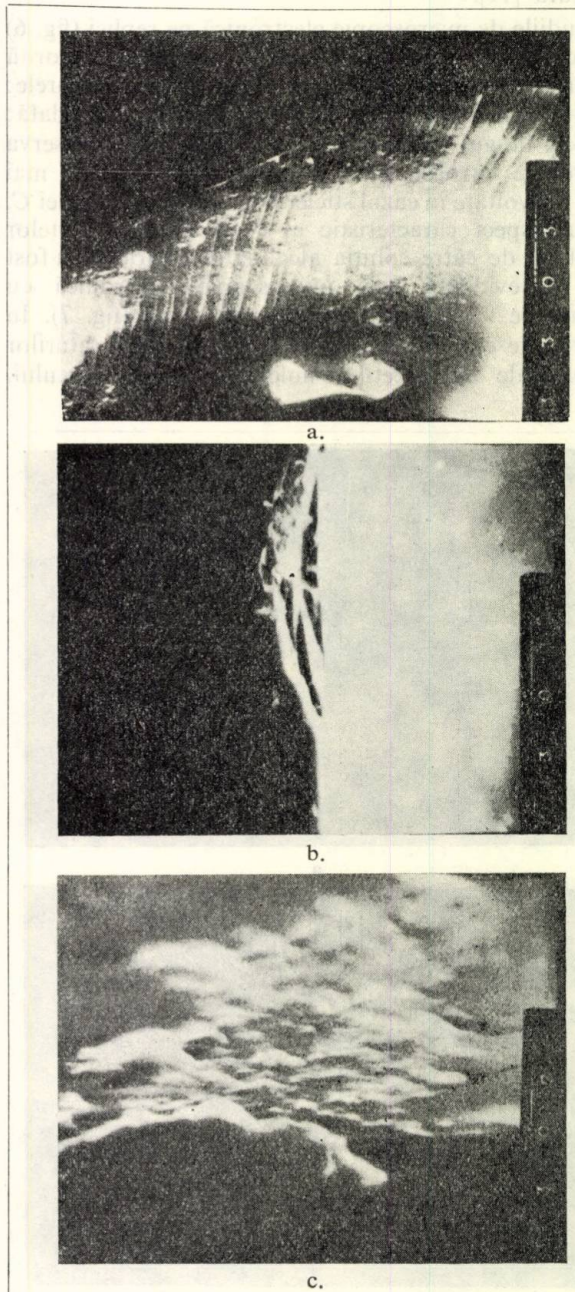


Fig. 7. Imagini de microscopie electronică cu baleiaj ale fracturilor pereţilor fiolelor în care s-a înfiolat fosfobion:
a — sticlă C iniţială; *b* — sticlă C în care s-a înfiolat fosfobion timp de 16 luni; *c* — sticlă B în care s-a înfiolat fosfobion timp de 16 luni. Mărirea: X 1.000.

Tabelul 5

VARIAȚIA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE A SOLUȚIILOR DE MEDICAMENTE LA DIFERITE INTERVALE DE STOCARE

Soluția de medicament	Tipul de sticlă	σ/25°C				
		inițial	4 luni	8 luni	10 luni	16 luni
Apă distilată	A	6,1 μS	6,9 μS	7,0 μS	7,0 μS	7,0 μS
Apă distilată	B	6,0 μS	6,2 μS	7,0 μS	7,0 μS	7,0 μS
Calciu gluconic	A	7,9 mS	8,1 mS	8,1 mS	8,1 mS	8,1 mS
Calciu gluconic	C	8,0 mS	8,2 mS	8,2 mS	8,2 mS	8,2 mS
Vitamina C	A	21,8 mS	22,3 mS	24,0 mS	24,0 mS	24,0 mS
Vitamina C	B	21,9 mS	22,3 mS	24,2 mS	24,2 mS	24,2 mS
Fosfobion	B	10,5 mS	10,7 mS	10,8 mS	10,8 mS	10,8 mS

ca urmare a creșterii numărului purtătorilor de sarcină electrică eliberați de sticlă, ca o consecință a procesului de coroziune.

Conductibilitatea electrică tinde și ea către valori-limită, care se ating după același interval de timp ca și în cazul dat al *p*H-ului.

Corelînd rezultatele obținute la analiza suprafețelor de sticlă cu cele rezultate la determinarea *p*H-ului și a conductibilității electrice a soluțiilor de medicamente studiate se trage concluzia că, deși mecanismul de coroziune este diferit în diferitele medii, procesul de coroziune încetează practic după un interval de timp mai mare de 8 luni.

Concluzii

În această lucrare s-a pus în evidență coroziunea sticlelor silicatice de către soluții de medicamente cu *p*H cuprins între 5 și 9,3, la un contact prelungit.

Coroziunea suprafețelor de sticlă a fost determinată atît direct, prin studiul de microscopie electronică al suprafețelor de sticlă, cît și indirect, prin urmărirea caracteristicilor fizico-chimice ale soluțiilor de medicamente.

Coroziunea suprafețelor de sticlă se face în principal prin atactul microfazelor vitroase bogate în ioni alcalini, lucru pus în evidență și prin măsurătorile indirecte de variație a *p*H-ului și a conductibilității electrice a soluțiilor de medicamente.

Interacțiunile care apar între soluțiile de medicamente și fiolele de sticlă studiate nu conduc la modificarea calităților soluțiilor de medicamente impuse de normele în vigoare.

Bibliografie

1. Das, C. R. și Douglas, R. W. Phys. Chem. Glass, **8**, 1967, p. 178
2. Douglas, R. W. și El-Shamy, T. M. J. Amer. Ceram. Soc. **50**, 1967, p. 1.
3. Okkerse, C. și De Boer, J. H. Silicates Ind., 1962, p. 195.
4. Doremus, R. H. Materials Division Renssealaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1972, p. 18.
5. Kumar, S., Moitra, A. K. și Gupta, P. K. Trans. of the Indian Ceram. Soc., XXXII, nr. 2, 1973, p. 35.
6. Franz, H. și Scholze, H. Glastechn. Ber., **36**, 1963, p. 347.
7. Sanders, D. M. și Hench, L. L., Structure of Glass—Lectures Presented at Rensselaer Polytechnic Institute, **28** și 29 martie, 1972.
8. El-Shamy, T. M., Lewins, J. și Douglas, R. W. Glass. Technol. **13**, 1972, p. 3.
9. Solacolu, S., Baltă, P. și Hoffman, C. Rev. Roumaine chim., **11**, 1966, p. 481.
10. Holland, L., The Properties of Glass Surfaces, Chapman and Hall, London, 1966, p. 132.
11. Sanders, D. M. și Hench, L. L. Ceramic Bull., **52**, 1973, p. 666

brevet

COMPOZIȚIE TERMOPLASTICĂ, IGNIFUGĂ, BACTERICIDĂ ȘI ANTIVEZICANTĂ

Brevet R.S.R. nr. 64800

Invenția se referă la o compoziție termoplastică, ignifugă, bactericidă și antivezicantă, constituită din 60—85% poliolefine sau copolimeri ai poliolefinelor, 1—15% cloramine (imine), 10—15% parafină clorurată și 5—10% în greutate trioxid de stibiu.

Compoziția, conform invenției, prezintă avantajul de a avea o bună rezistență climatică, fiind ușor prelucrabilă, prezentînd simultan caracter ignifug, bactericid și antivezicant.

Dosar nr.: 78944 Int. Cl².: C 08 L 23/06
Data înregistrării: 25.05.1974 C 08 L 23/12
Data publicării: 25.09.1977 C 08 L 23/14

Titular: Combinatul petrochimic Brazi.

RAUL MIHAIL
ALEXANDRU WOINAROSCHY

Ajustarea constantelor modelelor cinetice. Aplicație la reactorul de piroliză

D.C.66.023.23;001.57

The adjustment of the constants of the kinetic models is dealt with as a minimizing problem, i.e. a plausible kinetic model can be adapted to the data gathered from an industrial reactor by a corresponding modification of the value of the kinetic constants within the framework of the minimizing of the sum of the relative quadratic weighed deviations between the simulated and, respectively, measured values of the state parameters. The modification of the kinetic constants is made through the agency of a set of correction factors which represent the independent variables of the respective optimizing problem. The technique is illustrated for the case of a complex kinetic model consisting of 8 reactions by using Powell's algorythm as minimizing technique. Although only a part of the kinetic constants have been adjusted, the quality of the respective model has been substantially improved.

Succesul modelării reactoarelor chimice depinde într-o măsură hotărîtoare de calitatea modelului cinetic utilizat [1].

Obținerea pe cale teoretică a datelor cinetice fundamentale este încă un deziderat. Rezultatele atinse pe această cale privesc un număr restrîns de reacții, care nu au importanță industrială. În consecință, varianta experimentală constituie singura modalitate de elaborare a modelelor cinetice. Experiențele respective sînt conduse în cvasitotalitatea cazurilor pe aparatură și în condiții de laborator [2, 3]. Oricît de îngrijit ar fi efectuate aceste lucrări și oricît de perfecționată ar fi aparatura utilizată, modelul cinetic elaborat pentru condiții total diferite de cele industriale constituie, pentru modelul reactorului industrial, o sursă posibilă de erori. Acestea vor fi cu atît mai însemnate, cu cît complexitatea procesului industrial este mai pronunțată (conversie ridicată, temperaturi și presiuni înalte, variația continuă a proceselor de transfer, variația în timp a condițiilor de alimentare, a activității catalizatorilor etc.).

Ca urmare, atît pentru conducerea proceselor industriale, cît și pentru proiectarea unor noi reactoare, corectarea modelelor cinetice obținute în laborator, ajustarea lor la condițiile exploatării industriale, prezintă o importanță deosebită.

Formularea problemei

În cele ce urmează se va considera că singura sursă majoră a neconcordanțelor modelului reactorului cu realitatea o constituie modelul cinetic.

Ca urmare, se impune satisfacerea cu precădere a următoarelor cerințe:

— reprezentarea corectă în cadrul ecuațiilor modelului a proceselor de curgere, de transfer de masă și de căldură care au loc în reactorul industrial;

— exprimarea corectă a dependenței proprietăților fizice (entalpii, viscozități, densități etc.) în raport cu variația temperaturii, presiunii și compoziției din reactor;

— posibilitatea rezolvării cu o eroare sub o anumită limită a ecuațiilor modelului reactorului;

— posibilitatea efectuării de măsurători suficient de precise în reactorul industrial.

Majoritatea modelelor cinetice se pot reduce la două tipuri principale [1]: modelul funcție de puteri al concentrațiilor, de forma:

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^{S} c_i^{\alpha_{ij}} \tag{1}$$

și modelul hiperbolic:

$$r_j = \frac{k_j \sum_{i=1}^{S} c_i}{1 + \sum_{i=1}^{S} K_i c_i} \tag{2}$$

unde dependența cu temperatura a constantelor de viteză de reacție este uzual exprimată sub forma relației lui Arrhenius:

$$k_j = k_{oj}\, e^{-E_j/RT} \tag{3}$$

Fie $\hat{\mathbf{V}} = \{\hat{v}_1, \hat{v}_2 \ldots \hat{v}_M\}$ vectorul parametrilor de stare (compoziție, temperatură, presiune) determinați în reactorul industrial. Pentru condiții identice de operare, valorile corespunzătoare ale parametrilor de stare rezultate din ecuațiile modelului matematic al reactorului sînt $\mathbf{V} = \{v_1, v_2 \ldots v_M\}$

Din multiplele posibilități de evaluare cantitativă a gradului de deviere a unui model față de procesul pe care îl reprezintă, se va utiliza suma abaterilor relative pătratice, respectiv:

$$Z = \sum_{i=1}^{M} \left(\frac{v_i - \hat{v}_i}{\hat{v}_i} \right)^2 \tag{4}$$

Este evident că valorile calculate ale parametrilor de stare $v_1, v_2 \ldots v_M$ depind, printre altele, și de valorile atribuite constantelor k_{oj}, E_j, α_{ij} din cadrul mode-

lului cinetic. Prin modificarea acestora se poate mări sau micşora valoarea lui Z. Problema ajustării modelelor cinetice poate fi transpusă, deci, în următoarea problemă de optimizare: să se minimizeze funcţia obiectiv Z a sumei abaterilor relative pătratice, printr-o modificare iterativă a constantelor modelului cinetic, utilizînd în acest scop o tehnică adecvată de optimizare.

Principii de rezolvare

Rezolvarea practică a problemei de optimizare formulate anterior poate fi condusă în mai multe variante, în funcţie de natura proceselor ce au loc în reactor, de posibilităţile de rezolvare a ecuaţiilor modelului, de posibilităţile practice de efectuare de măsurători etc.

În reactorul industrial parametrii de stare $\hat{\mathbf{V}}$ pot fi constanţi sau variabili, atît în timp, cît şi în spaţiu. Modelele corespunzătoare sînt fie modele cu parametri concentraţi, fie cu parametri distribuiţi, distribuţia putînd fi pe coordonate de timp şi/sau de spaţiu.

Astfel, de exemplu, un reactor cu amestecare perfectă în regim staţionar este descris corect cu un model cu parametri concentraţi, grupaţi în vectorul $\mathbf{V}$. Dacă, însă, respectivul reactor va funcţiona în condiţii nestaţionare, este necesară elaborarea unui model cu parametrii $\mathbf{V}$ distribuiţi în timp. Considerarea unor puncte discrete pe axa timpului conduce la apariţia unei matrici de valori $\mathbf{V}$, fiecare coloană reprezentînd valorile parametrilor de stare la un anumit moment dat.

Unui reactor cu deplasare totală în regim staţionar îi corespunde un model cu distribuţie pe o coordonată spaţială a parametrilor $\mathbf{V}$. Discretizarea distanţelor axiale conduce, de asemenea, la o matrice $\mathbf{V}$, fiecare coloană reprezentînd valorile parametrilor de stare la diferite poziţii axiale. În unele situaţii mai complexe, pot fi necesare două coordonate spaţiale, cazul cel mai complex fiind prezentat de reactoarele în regim nestaţionar, cu o curgere neideală, descrise cu ajutorul modelelor tridimensionale (coordonatele axiale, radială şi temporală).

Dificultăţile de soluţionare numerică a unor astfel de modele bi- şi tridimensionale impun de obicei introducerea de ipoteze simplificatoare, în scopul reducerii numărului de dimensiuni.

Ipoteze simplificatoare sînt necesare şi pentru ajustarea constantelor cinetice, avînd în vedere faptul că modelul va trebui să fie rezolvat iterativ şi că posibilităţile de efectuare practică a anumitor măsurători sînt limitate (în special cele de pe coordonata radială).

Ipotezele simplificatoare impuse nu trebuie să afecteze sensibil cerinţa reprezentării corecte a proceselor de curgere, de transfer de masă şi de căldură care au loc în reactorul industrial, impunîndu-se alegerea celui mai bun compromis între precizia şi complexitatea modelului utilizat.

Aşa cum s-a menţionat anterior, minimizarea funcţiei Z se va face prin intermediul constantelor k_{oj}, E_j, α_{ij}, care au ordine de mărime foarte diferite. În scopul evitării dificultăţilor ce pot apărea în cursul procesului de minimizare a funcţiei Z, datorită acestor ordine diferite de mărime, este mai convenabil ca în locul modificării directe a respectivelor constante cinetice, să se acţioneze asupra unor factori de corecţie X_i, care să afecteze respectivele constante. Valoarea iniţială a acestora este $X_i = 1$, corespunzător modelului cinetic nemodificat.

Pentru a nu se denatura sensul fizic al expresiilor modelului cinetic, factorii de corecţie X_i, ce constituie variabilele independente ale problemei de optimizare, trebuie să aibă valori nenegative.

Întrucît o problemă de optimizare fără restricţii este preferabilă, prin schimbarea de variabilă:

$$X_i = x_i^2 \tag{5}$$

se elimină restricţiile de nenegativitate.

În principiu noile variabile independente x_i pot lua orice valori (anumite limite pot totuşi exista, în scopul evitării unor erori de tehnică de calcul: împărţire cu zero, radical dintr-o valoare negativă, depăşire de exponent etc.).

Metoda de lucru

Procedura de lucru începe cu obţinerea valorilor $\hat{\mathbf{V}}$, măsurate în reactorul industrial. Aşa cum s-a menţionat, acestea pot alcătui un vector sau o matrice bi- sau tridimensională. Analiza atentă a acestor valori poate da indicaţii utile asupra tipului de model de reactor ce urmează a fi elaborat.

La elaborarea modelului reactorului, acţiune ce constituie următoarea etapă, se va pleca de la un model cinetic plauzibil, care să aibă o anumită justificare. Procedînd astfel, etapa de ajustare a constantelor cinetice va fi considerabil uşurată.

Schema logică a etapei de ajustare a constantelor modelului cinetic prin minimizarea funcţiei Z a abaterilor relative pătratice este prezentată în figura 1.

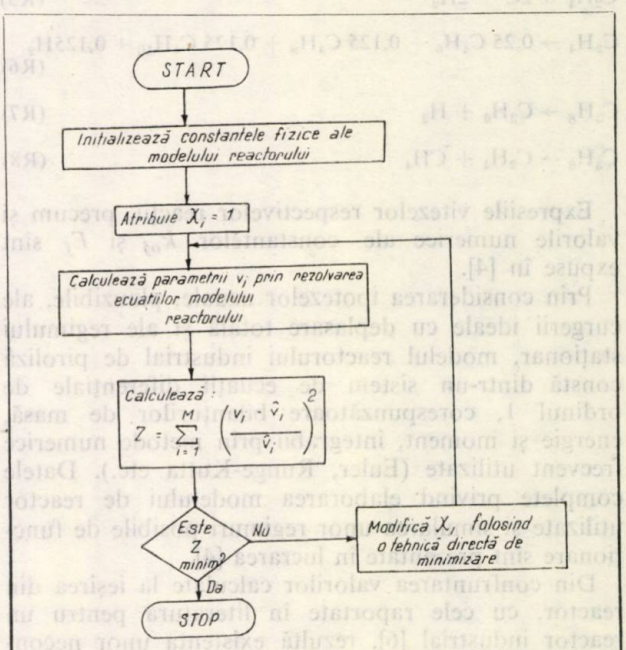


Fig. 1. Schema logică generală a procedurii de ajustare a constantelor cinetice.

Ca tehnică de minimizare se poate utiliza orice metodă directă care nu necesită exprimarea analitică a derivatelor funcției obiectiv.

Aplicație la reactorul de piroliză a hidrocarburilor ușoare

Pentru exemplificarea procedurii expuse, s-a ales cazul complex și de o deosebită importanță economică al reactorului de piroliză a hidrocarburilor ușoare. Modelele cinetice cele mai utilizate pentru simularea numerică a proceselor de piroliză a hidrocarburilor ușoare sînt obținute prin selecționarea unui număr suficient de ecuații, rezultate din studiul unor reacții singulare [4]. Acest mod de tratare, deși caută a nu neglija anumite considerente fundamentale, este totuși destul de convențional, avînd în vedere ignorarea mecanismului radicalic prin care decurg respectivele reacții. Dificultățile ridicate de formularea și rezolvarea unor modele cinetice de tip „radicalic", pe de o parte, și bunele rezultate obținute în simularea și chiar optimizarea [5] reactoarelor de piroliză folosind modelele de tipul funcției de puteri a concentrației (caracteristice mecanismelor moleculare), pe de altă parte, mențin în continuare în actualitate acest ultim tip de model. Diferențele dintre model și instalație sînt, deci, în acest caz atît de natură experimentală, cît și teoretică.

Procesul de piroliză a amestecurilor etan—propan a fost descris cu ajutorul următoarei scheme de reacție:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (R1)$$

$$C_2H_4 + 2H_2 \rightleftarrows 2CH_4 \quad (R2)$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}333\ C_6H_6 + H_2 \quad (R3)$$

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \quad (R4)$$

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2 \quad (R5)$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}25\ C_4H_6 + 0{,}125\ C_4H_8 + 0{,}125\ C_4H_{10} + 0{,}125H_2 \quad (R6)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad (R7)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 \quad (R8)$$

Expresiile vitezelor respectivelor reacții, precum și valorile numerice ale constantelor k_{oj} și E_f sînt expuse în [4].

Prin considerarea ipotezelor uzuale, plauzibile, ale curgerii ideale cu deplasare totală și ale regimului staționar, modelul reactorului industrial de piroliză constă dintr-un sistem de ecuații diferențiale de ordinul 1, corespunzătoare bilanțurilor de masă, energie și moment, integrabil prin metode numerice frecvent utilizate (Euler, Runge-Kutta etc.). Datele complete privind elaborarea modelului de reactor utilizate și simularea unor regimuri posibile de funcționare sînt prezentate în lucrarea [4].

Din confruntarea valorilor calculate la ieșirea din reactor, cu cele raportate în literatură pentru un reactor industrial [6], rezultă existența unor neconcordanțe destul de însemnate (coloanele 2—3 ale tabelului 1). Se menționează că, în conformitate cu cele expuse anterior pentru ambele variante (simulată și măsurată), valorile parametrilor de operare, respectiv debitul, compoziția, temperatura și presiunea la alimentare, precum și fluxul caloric au fost aceleași.

Tabelul 1

VALORILE COMPOZIȚIEI (% gr.) ȘI TEMPERATURII (°C) LA IEȘIREA DIN REACTOR

Componenți	Valori măsurate în instalație cf. [6]	Valori calculate pe baza modelului cinetic inițial	Valori calculate pe baza modelului cinetic corectat
H_2	0,90	1,55	1,11
CH_4	18,00	14,63	19,17
C_2H_2	0,18	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,18
C_2H_4	33,50	26,49	36,52
C_2H_6	19,50	24,37	19,91
C_3H_6	11,30	26,48	10,57
C_3H_8	11,00	6,44	10,64
Fracțiune C_4	1,90	0,04	1,89
Temperatura	810	798,5	815,8

Conform metodologiei anterior expuse, s-a urmărit minimizarea diferențelor dintre model și instalație prin intermediul modificării constantelor cinetice, utilizînd un set de coeficienți de corecție. În acest scop a fost definită următoarea funcție obiectiv:

$$Z = \sum_{i=1}^{N} w_i \left(\frac{g_{i_E} - \hat{g}_{i_E}}{\hat{g}_{i_E}} \right)^2 + w_T \left(\frac{T_E - \hat{T}_E}{\hat{T}_E} \right)^2 \quad (6)$$

unde g_{i_E}, $\hat{g}_{i_E}$ sînt valorile calculate și, respectiv, măsurate ale concentrațiilor componenților $i = 1 \ldots N$ în efluentul reactorului, % gr. T_E și $\hat{T}_E$ — valorile calculate și, respectiv, măsurate ale temperaturii la ieșirea din reactor, iar w_i și w_T — coeficienți de pondere prin intermediul cărora se pot minimiza preferențial anumiți termeni din funcția obiectiv.

Avînd în vedere influența deosebită pe care temperatura o are asupra distribuției produșilor, s-a impus $w_i = 1$ și $w_T = 8$ (restricția asupra păstrării concordanței temperaturii calculate și, respectiv, măsurate este introdusă astfel similar cu metoda coeficienților de penalizare [7]).

În privința corecțiilor modelului cinetic, s-a considerat ca fiind avantajos, din punctul de vedere al reducerii efortului de calcul, ca într-o primă etapă să se introducă factori de corecție doar asupra constantelor cinetice ce intervin în reacțiile considerate a constitui sursa majoră a neconcordanței. Dacă la sfîrșitul minimizării funcției obiectiv Z, în raport cu aceste variabile, neconcordanța model—instalație persistă, urmează să se introducă noi factori de corecție, crescînd astfel corespunzător dimensionalitatea problemei de optimizare.

La prima iterație a problemei extinse valorile acestor factori de corecție vor fi egale cu cele corespunzătoare minimului anterior, iar noilor factori li se va atribui inițial valoarea 1. După stabilirea noului minim, se va confrunta concordanța modelului modificat cu instalația industrială ș.a.m.d.

Raţiunea acestui mod etapizat constă în aceea că, aşa cum se va vedea şi din cele ce urmează, o concordanţă satisfăcătoare model — instalaţie poate fi obţinută fără modificarea valorilor tuturor constantelor cinetice, evitînd astfel o creştere excesivă şi nejustificată a dimensiunii problemei de minimizare şi corespunzător a timpului de calcul.

Astfel, din analiza comparativă a valorilor parametrilor de stare la ieşirea din reactorul simulat cu cele corespunzătoare reactorului industrial, s-a hotărît ca într-o primă etapă să se facă corecţii asupra constantelor cinetice din expresiile de viteză a 4 din cele 8 reacţii considerate, respectiv R4, R6, R7 şi R8. Întrucît se urmăreşte doar concordanţa valorilor finale ale parametrilor de stare (şi nu a variaţiei lor în lungul reactorului), este suficientă introducerea variabilelor de corecţie x_i^2 doar asupra factorilor de frecvenţă k_{0j}.

Minimizarea funcţiei obiectiv definită prin relaţia (6) în raport cu variabilele x_i a fost efectuată cu ajutorul algoritmului lui P o w e l l [8].

La sfîrşitul a 10 iteraţii de minimizare, care au necesitat rezolvarea modelului reactorului de 669 de ori şi, respectiv, o durată de 57 min pe un calculator FELIX C-256, au fost satisfăcute toate testele de convergenţă către optim (inclusiv cel specific algoritmului lui Powell).

Valorile iniţiale şi finale ale variabilelor x_i^2 şi ale funcţiei obiectiv Z sînt expuse în tabelul 2. De remarcat buna comportare a algoritmului lui Powell la acest tip de probleme, regiunea învecinată optimului fiind de fapt atinsă încă după efectuarea primelor 4 iteraţii (fig. 2).

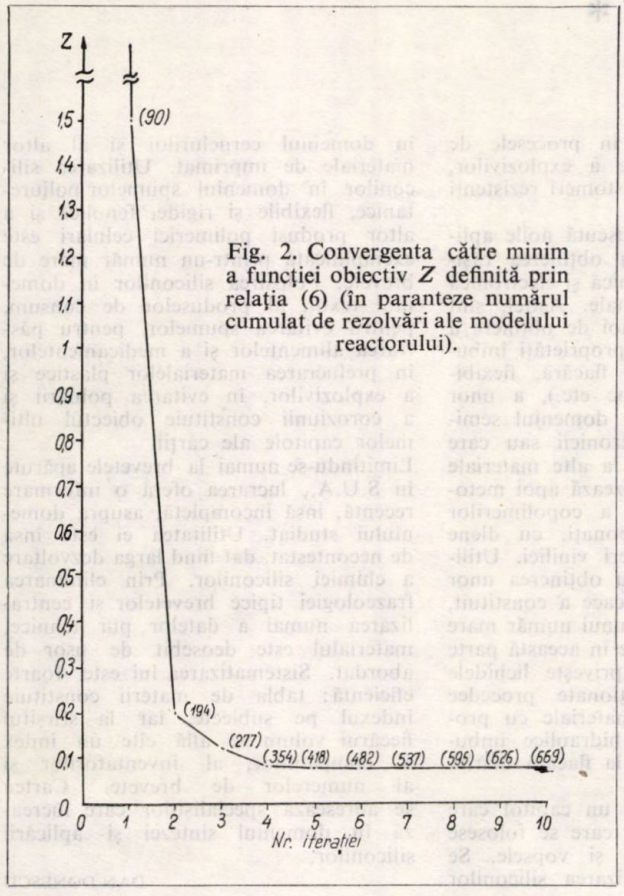


Fig. 2. Convergenta către minim a funcţiei obiectiv Z definită prin relaţia (6) (în paranteze numărul cumulat de rezolvări ale modelului reactorului).

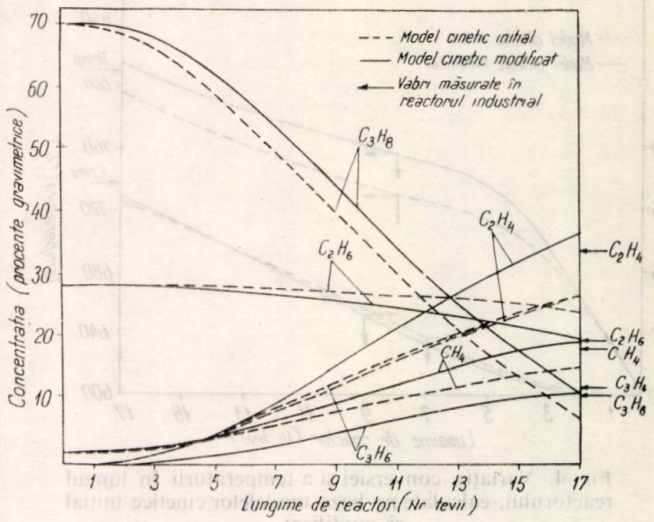


Fig. 3. Distribuţia concentraţiilor în lungul reactorului, calculate în baza modelelor cinetice iniţial şi modificat.

Tabelul 2

VALORI INIŢIALE ŞI FINALE ALE VARIABILELOR INDEPENDENTE (FACTORII DE CORECŢIE) ŞI ALE FUNCŢIEI OBIECTIV

Factorii de corecţie	Valori iniţiale	Valori finale	Reacţia afectată
x_1^2	1	771,439515	R4
x_2^2	1	19,712357	R6
x_3^2	1	0,178224	R7
x_4^2	1	0,605450	R8
Funcţia obiectiv Z	4,589512	0,07664144	—

Folosind constantele cinetice modificate k'_{0j}, unde:

$$k_{0j} = x_i^2 k_{0j} \qquad (7)$$

iar x_i^2 au valorile de la sfîrşitul celor 10 iteraţii (tabelul 2), se poate urmări în coloanele 2 şi 4 ale tabelului 1 îmbunătăţirea remarcabilă adusă calităţii modelului cinetic.

Deoarece scopul demonstrativ al metodei utilizate a fost realizat, s-a renunţat de a se mai introduce noi factori de corecţie, pentru ameliorarea în continuare a calităţii modelului studiat.

Pentru a acorda mai multă semnificaţie rezultatelor obţinute, ar fi necesară în continuare verificarea modelului cinetic corectat şi pentru alte regimuri de exploatare.

În figura 3 se prezintă comparativ distribuţia concentraţiilor în lungul reactorului, calculate pe baza modelelor cinetice iniţial şi modificat.

Curbele respective au configuraţii similare, ele fiind de fapt doar translatate, astfel încît valorile finale corespunzătoare modelului modificat să fie cît mai apropiate de valorile măsurate la ieşirea din reactorul industrial.

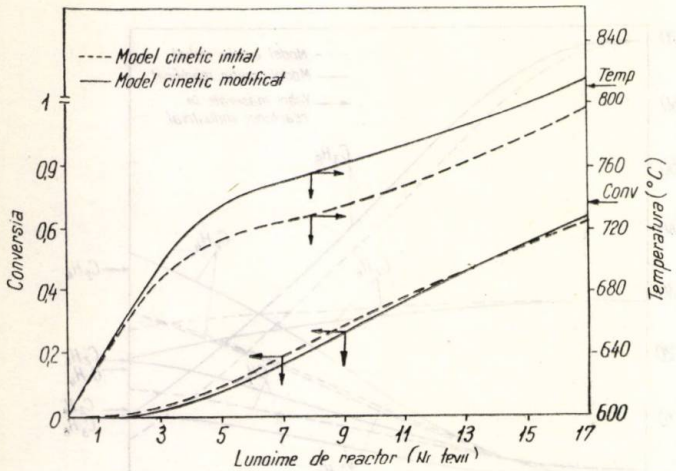


Fig. 4. Variația conversiei și a temperaturii în lungul reactorului, calculate pe baza modelelor cinetice inițial și modificat.

Aceeași observație este valabilă și pentru variația conversiei și a temperaturii în lungul reactorului (fig. 4).

Avînd în vedere buna concordanță a valorilor calculate și, respectiv, măsurate la ieșirea din reactor, modelul cinetic corectat este utilizabil ca atare la stabilirea condițiilor optime de operare a respectivului reactor. Dacă, însă, se caută unele „politici" optime de operare, distribuite în lungul reactorului (de exemplu, fluxul caloric), va fi necesară verificarea curbelor din figurile 3 și 4 corespunzătoare modelului corectat, ceea ce, evident, presupune posibilitatea de a măsura temperatura și concentrațiile în diferite puncte din interiorul reactorului industrial. În cazul unor neconcordanțe importante, este posibilă reducerea acestora prin introducerea de factori de corecție și asupra energiilor de activare E_j, prin intermediul cărora poate fi modificată forma curbelor respective.

Concluzii

Un model cinetic plauzibil poate fi adaptat la datele culese din reactorul industrial printr-o modificare corespunzătoare a valorii constantelor cinetice în cadrul minimizării sumei abaterilor relative pătratice ponderate dintre model și instalație.

Modificarea constantelor cinetice este făcută prin intermediul unui set de factori de corecție, ce constituie variabilele independente ale respectivei probleme de minimizare. La rezolvarea acesteia, algoritmul lui Powell a dat rezultate foarte bune. Modelele cinetice astfel îmbunătățite pot alcătui o bază certă pentru optimizarea operării respectivelor reactoare.

Bibliografie

1. Mihail, R. Modelarea reactoarelor chimice, București, Ed. tehnică, 1976.
2. Friess, S., L. și Weissenberger, A., Technique of Organic Chemistry, 8, New-York, Interscience, 1963.
3. Anderson, R., B. Experimental Methods in Catalitic Research, New-York, Academic Press, 1968.
4. Mihail, R. și Woinaroschy, A. Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 344.
5. de Blieck, I., L. și Goosens, A., G. Hidroc. Processing, nr. 3, 1971, p. 76.
6. Boteanu, T., Calciu, N., Florescu, H., Fabian, C. și Duță, D., Lucrările celui de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială, București, 1970, p. 2/33.
7. Himmelblau, D., M. Applied Nonlinear Programming, New York, Mc. Graw-Hill, 1972.
8. Powell, M., I., D. Computer J. 7, 1964, p. 155.

* * *

recenzie

W. RANEY: Silicones, **Siliconi.** Ed. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, S.U.A. 1977, **I**, 351 pag., **II**, 378 pag.

Volumele 91 și 92 din seria Chemical Technology Review editate de Noyes Data Corp. conțin o sistematizare a datelor cuprinse în brevetele referitoare la siliconi apărute în S.U.A. Datorită lărgirii sferei de aplicabilitate a acestor materiale, literatura de brevete apărută este foarte vastă. Autorul analizează 171 brevete în volumul I și 180 în volumul **II.**

Criteriul după care s-au sistematizat aceste date l-au constituit tehnologiile în care se aplică materialele siliconice. În prima parte a volumului I se prezintă cauciucurile siliconice. Se analizează la început brevetele referitoare la vulcanizarea la temperatura camerei: agenți folosiți, aditivi pentru mărirea rezistenței la flacără sau mărirea capacității de vopsire, fotosensibilizatori pentru mărirea vitezei de vulcanizare și, de asemenea, tehnici noi de prelucrare. În continuare sînt prezentați noi ingredienți (agenți de vulcanizare, stabilizatori termici, agenți de mărire a adezivității, umpluturi) pentru cauciucurile vulcanizabile la cald. Interesante sînt vastele utilizări ale cauciucurilor siliconice: în medicină, în procesele de separare, de preparare a explozivilor, de obținere a unor elastomeri rezistenți la uleiuri etc.

În partea a doua se discută noile aplicații ale siliconilor în obținerea rășinilor pentru electrotehnică și electronică și a fluidelor funcționale. Astfel, sînt prezentate tehnologii noi de obținere a rășinilor siliconice cu proprietăți îmbunătățite (rezistență la flacără, flexibilitate, rezistență la șoc etc.), a unor siliconi cu aplicații în domeniul semiconductorilor, al electronicii sau care sînt folosiți ca aditivi la alte materiale electrotehnice. Se analizează apoi metodele noi de obținere a copolimerilor siliconilor cu policarbonați, cu diene și olefine, cu monomeri vinilici. Utilizarea siliconilor pentru obținerea unor lubrifianți și unsori eficace a constituit, de asemenea, obiectul unui număr mare de brevete sistematizate în această parte a cărții. În ceea ce privește lichidele funcționale sînt menționate procedee de obținere a unor materiale cu proprietăți dielectrice și hidraulice îmbunătățite, cu rezistență la flacără mărită etc.

Volumul II începe cu un capitol care conține tehnologiile în care se folosesc siliconii pentru lacuri și vopsele. Se menționează apoi utilizarea siliconilor în domeniul cernelurilor și al altor materiale de imprimat. Utilizarea siliconilor în domeniul spumelor poliuretanice, flexibile și rigide, fenolice și a altor produși polimerici celulari este exemplificată printr-un număr mare de brevete. Folosirea siliconilor în domeniul textil, al produselor de consum, pentru evitarea spumelor, pentru păstrarea alimentelor și a medicamentelor, în prelucrarea materialelor plastice și a explozivilor, în evitarea poluării și a coroziunii constituie obiectul ultimelor capitole ale cărții.

Limitîndu-se numai la brevetele apărute în S.U.A., lucrarea oferă o informare recentă, însă incompletă, asupra domeniului studiat. Utilitatea ei este însă de necontestat, dat fiind larga dezvoltare a chimiei siliconilor. Prin eliminarea frazeologiei tipice brevetelor și centralizarea numai a datelor pur tehnice, materialul este deosebit de ușor de abordat. Sistematizarea lui este foarte eficientă: tabla de materii constituie indexul pe subiecte, iar la sfîrșitul fiecărui volum se află cîte un index al companiilor, al inventatorilor și al numerelor de brevete. Cartea se adresează specialiștilor care lucrează în domeniul sintezei și aplicării siliconilor.

DAN DONESCU

* * *

EMIL ŞANDRU

Consideraţii asupra transferului de căldură la vaporizarea freonului R-12 în curgere prin tuburi orizontale

D.C. 596.24:621.57

The paper aims to provide new data concerning heat transfer during evaporation of Refrigerant 12 flowing in horizontal tubes.
The experimental study was made within the limits of interest for this refrigerant, at a constant evaporation temperature of −25°C.
The data allow to specify the heat transfer coefficient in any section of the heat transfer surface along the evaporator.
The mass flux, heat flux and vapour quality induce a strong influence on the heat transfer coefficient. The influence of each of them in their mutual interaction is presented in detail. A peculiar influence is established regarding the heat flux: a diminution of the heat transfer coefficient occurs as the heat flux increases.
The boundaries between various observed regimes of flow are presented in a flow pattern map in terms of mass flux, vapour quality and heat flux.
The results are in a poor agreement with other correlations. To express the heat transfer coefficient in terms of the Martinelli parameter leads to a good corespondance only in the annular and semiannular regime of flow.

S-au efectuat numeroase studii privind transferul de căldură în regiunea convectivă a vaporizării, pentru diferiţi agenţi de lucru, în scopul obţinerii de date cît mai complete în vederea proiectării instalaţiilor de vaporizare. Cu toate rezultatele remarcabile şi existenţa unui mare număr de relaţii de calcul, nu se poate pune problema obţinerii unei ecuaţii generale pentru transferul de căldură în limitele acestei regiuni. În multe cazuri nu este posibilă nici măcar extrapolarea rezultatelor obţinute la alt fluid decît cel studiat.

În încercările de a obţine un coeficient mediu de transfer de căldură pe întreaga lungime a unui schimbător de căldură, Bo Pierre [1] şi ulterior Altman ş.a. [2] au folosit ecuaţiile curgerii monfazice pentru curgerea bifazică cu vaporizare, introducînd un criteriu al vaporizării $K_f = \Delta i/Lg$ astfel încît:

$$Nu_m = C Re_l^m K_f^n \tag{1}$$

Ecuaţia reprezintă o extindere a analogiei între transferul de impuls şi cel de căldură în cadrul mediilor bifazice, coeficientul de frecare fiind, de asemenea, exprimat sub forma unei valori medii prin ecuaţia:

$$C_{fm} = f(Re_l, K_f) \tag{2}$$

Ecuaţia (1) nu pune în evidenţă influenţa titlului x ci numai a variaţiei sale Δx, dînd acelaşi coeficient de transfer de căldură pentru aceeaşi variaţie a titlului. Pe de altă parte, utilizarea unei valori medii nu poate pune în evidenţă variaţia coeficientului de transfer de căldură în lungul suprafeţei, deci procesul complex care are loc într-un vaporizator.

Exprimarea transferului de căldură în funcţie de cel corespunzător curgerii monofazice lichide a avut o largă utilizare prin intermediul parametrului Martinelli, avînd la bază relaţia generală:

$$\frac{\alpha_{bif}}{\alpha_l} = C\left(\frac{1}{X_{tt}}\right)^n, \tag{3}$$

cu :

$$\frac{1}{X_{tt}} = \left(\frac{\mu_g}{\mu_l}\right)^{0,1}\left(\frac{\rho_l}{\rho_g}\right)^{0,5}\left(\frac{x}{1-x}\right)^{0,9} \tag{4}$$

şi:

$$\alpha_l = 0{,}023\,\frac{\lambda_l}{d}\,Re_l^{0,8}\,Pr_l^{0,4} \tag{5}$$

Pentru valori mici ale raportului $1/X_{tt}$, care corespund regiunii fierberii globulare, Dengler şi Addoms [3] introduc un factor de corecţie care ţine seama de gradul de supraîncălzire a suprafeţei de transfer de căldură şi efectul tensiunii superficiale. Bennett ş.a. [4] introduc ca factor de corecţie însuşi fluxul termic $\dot{q}$.

Relaţia dată de Guerrieri şi Talty [5] se deosebeşte de cele precedente prin faptul că în criteriul Re este introdus debitul fazei lichide, în locul debitului total al amestecului. De asemenea, este introdus un factor de corecţie pentru regiunea fierberii globulare.

Într-o manieră asemănătoare sînt prezentate rezultatele obţinute de Collier ş.a. [6], iar Schrock şi Grossmann [7] introduc un criteriu al fierberii $Bo = \dot{q}/Mh$.

Ecuaţiile avînd la bază relaţia (3) duc la rezultate diferite, fiind limitate la domeniul şi fluidul investigat. Încercînd să acopere un domeniu larg şi diferite fluide cu o singură ecuaţie, Chen [8] a admis ideea aditivităţii mecanismului macroconvectiv al con-

vecţiei forţate monofazice cu cel microconvectiv asociat nucleaţiei:

$$\alpha = \alpha_{mac} + \alpha_{mic} \quad (6)$$

$$\alpha_{mac} = \alpha_l \cdot F \quad (7)$$

cu α_l dat de ecuaţia (5) şi:

$$\alpha_{mic} = f(\Delta T_s, \Delta p, \rho_l, Cp_l, \lambda_l, \sigma, \mu_l, h, \rho_v) \cdot S \quad (8)$$

Funcţiile F şi S au fost obţinute prin prelucrarea datelor experimentale din diferite surse.

Efectele fluxului termic, fluxului masic, diametrului tubului şi proprietăţilor fluidului au fost cuprinse de Bogdanov [9] prin relaţia empirică:

$$\alpha_m = A \frac{G^m \dot{q}^n}{d^r}, \quad (9)$$

constanta A depinzînd de natura fluidului şi temperatură, iar $m = 0{,}2$ şi $n = 0{,}6$. În acest fel, ecuaţia atribuie o pondere mai mare influenţei fluxului termic, decît celei a fluxului masic.

Un studiu sistematic asupra transferului de căldură la vaporizarea freonului R-11 şi R-12 în curgere prin conducte orizontale a fost realizat de Chawla [10, 11], care a urmărit în acelaşi timp şi pierderile de sarcină, în vederea corelării lor cu transferul de căldură. Pentru domeniul convectiv autorul propune relaţia:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda_l}\left[1 - \left(1 + \frac{1-x}{x}\frac{\rho_v}{\varepsilon \rho_l}\right)^{-\frac{1}{2}}\right] = 0{,}035 \frac{x \mu_l}{(1-x)\mu_v} Re_l^{0{,}825} Fr_l^{0{,}475}, \quad (10)$$

cu:

$$Re_l = \frac{(1-x)d}{\mu_l}; \quad Fr_l = \frac{M^2 (1-x)^2}{\rho_l^2 g d} \quad (11)$$

Mărimea ε pune în evidenţă schimbul de impuls între cele două faze ca urmare a transformării de fază şi este exprimată prin relaţia:

$$\varepsilon = 0{,}27 \frac{1-x}{x}\frac{\mu_l}{\mu_v}(Re_l Fr_l)^{-\frac{1}{6}} \quad (12)$$

Corespondenţa între ecuaţia lui Chawla şi celelalte ecuaţii este de asemenea nesatisfăcătoare. Abaterile dintre diferitele relaţii de calcul se explică, în primul rînd, prin faptul că o singură ecuaţie descrie procesul pentru un domeniu larg, marcat de o pronunţată modificare a regimurilor de curgere. Aceste regimuri au o influenţă hotărîtoare, determinînd mecanisme diferite de transfer de căldură. Abaterile apar, de asemenea, ca urmare a influenţei poziţiei şi geometriei sistemului, cît şi a naturii fluidului studiat.

În stadiul actual al cercetării este unanim recunoscut faptul că procesul complex de transfer de căldură este determinat în principal de proprietăţile celor două faze, fluxul masic, titlul vaporilor şi fluxul termic, aflate în interacţiune reciprocă. În aceste condiţii, pentru fiecare situaţie în parte este necesar un studiu experimental sistematic, care să pună în evidenţă influenţa fiecărei mărimi de mai sus şi legătura dintre ele, în urma căruia să se obţină valoarea coeficientului local de transfer de căldură în cele mai diferite condiţii.

Lucrarea îşi propune să dea răspuns acestei probleme în cazul vaporizării freonului R-12 la curgere prin tuburi orizontale.

1. Instalaţia experimentală *. Domeniul de măsură

Porţiunea de măsură reprezintă vaporizatorul instalaţiei experimentale şi a fost constituită dintr-un tub de oţel cu diametrul de 20,4 mm şi lungimea de 3 500 mm, precedat de un cot de 180°. În acest fel, porţiunea de măsură poate fi privită ca un element al unui vaporizator în serpentină, iar prin variaţia continuă a condiţiilor la intrare şi în lungul său se pot obţine informaţii asupra întregii lungimi a vaporizatorului. Această porţiune a fost încălzită electric cu curent continuu, printr-o rezistenţă electrică uniform înfăşurată pe circumferinţă. Încălzirea s-a realizat şi pe o porţiune dinaintea cotului, cu o lungime de aproximativ 1 000 mm. La ieşirea din porţiunea-test a fost prevăzută o zonă de vizualizare, dintr-un tub de sticlă rezistentă, avînd acelaşi diametru interior. Temperatura peretelui a fost măsurată în 11 secţiuni de-a lungul porţiunii-test, în fiecare secţiune fiind plasate cîte 6 termocupluri dispuse simetric pe circumferinţă. Semnalele termocuplurilor au fost înregistrate pe bandă perforată, în vederea prelucrării ulterioare. Temperatura mediului bifazic a rezultat în funcţie de presiune, fiind prevăzute în total 6 prize pentru măsurarea căderii de presiune în lungul tubului.

Fluxul termic a rezultat prin măsurarea puterii electrice a rezistenţei încălzitoare şi a pierderilor de căldură către exterior. Acestea au fost reduse printr-o izolare termică corespunzătoare.

Fluxul masic a rezultat prin măsurători de debit al fazei lichide, prin intermediul diafragmelor. O porţiune de observaţie a fost plasată la ieşirea din diafragmă.

Titlul vaporilor la intrare în porţiunea-test a fost variat cu ajutorul unui prevaporizator.

Au fost efectuate peste 150 de teste în cadrul următoarelor limite:

— fluxul masic 70—250 kg/s m² (pentru unele teste fluxul masic a fost de 400 sau chiar 600 kg/s m²);

— fluxul termic 1 000—6 000 W/m²;

— titlul vaporilor 0,1—0,9.

Temperatura de saturaţie a fost menţinută constant, avînd în secţiunea de ieşire valoarea de —25°C.

2. Rezultate

2.1. *Regimuri de curgere*

În cadrul testelor au fost observate principalele regimuri de curgere, precum şi combinaţii ale acestora, cu excepţia regimului globular, care este caracteristic titlurilor foarte mici.

Sînt cunoscute diferite moduri de reprezentare a graniţelor dintre regimurile de curgere, unul dintre cele mai simple fiind exprimarea în funcţie de fluxul masic şi titlul vaporilor. Fluxul termic trebuie să fie, de asemenea, o mărime care să intervină în clasificarea regimurilor de curgere. La prima vedere pare

* Testele au fost efectuate pe o instalaţie experimentală construită în cadrul Institutului de tehnica frigului al Universităţii tehnice din Trondheim, Norvegia.

că influenţa sa este introdusă prin cele două mărimi menţionate. Se consideră un anumit debit de fluid $\dot{m}$, avînd în secţiunea de intrare titlul $x_{in} = 0$ variaţia titlului fiind Δx. Fluxul termic va fi:

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{\dot{m}\, h\, \Delta x}{\pi\, d\, L} = \frac{h}{4} M\, \Delta x \frac{d}{L} \qquad (13)$$

Considerîndu-se M şi Δx constante, variaţia fluxului $\dot{q}$ va determina mutarea secţiunii $\frac{L}{d}$ unde se realizează variaţia Δx a titlului, mai aproape sau mai departe de secţiunea de intrare. Este de aşteptat ca regimurile de curgere să se dezvolte diferit pe lungimi diferite, chiar în aceleaşi condiţii privind titlul vaporilor. De exemplu, la o creştere de zece ori a fluxului termic, raportul $\frac{L}{d}$ va fi de zece ori mai mic. Este evident că tabloul curgerii se dezvoltă diferit pe o lungime de 1 m, de exemplu, faţă de una de 10 m.

Rezultă că fluxul termic va trebui luat în considerare, dar influenţa sa în clasificarea regimurilor de curgere va fi mai mică decît cea a fluxului masic şi a titlului. În figura 1 este dată reprezentarea clasică în termenii M şi x, iar în figura 2, este prezentată diagrama $\frac{M}{\dot{q}^{0,1}} - x$. Rezultă o delimitare mai bună a regimurilor de curgere în acest ultim caz, fiind pusă în evidenţă şi zona de tranziţie între regimurile clasice.

2.2. *Variaţia coeficientului de transfer de căldură în lungul suprafeţei*

În figura 3 este reprezentată schematic porţiunea-test. Măsurătorile s-au efectuat începînd din secţiunea $\frac{L}{d} = -6$, care reprezintă mijlocul cotului. Prezenţa cotului determină o variaţie pronunţată a coeficientului de transfer termic, care se manifestă diferit faţă de curgerea monofazică.

În figura 4 este prezentată variaţia coeficientului α în lungul tubului din figura 3 pentru un set de teste, păstrînd constant fluxul masic şi fluxul termic.

În cazul titlurilor mici (testul 2252), coeficientul de transfer de căldură are o valoare mare în zona centrală a cotului ($L/d = -6$) şi descreşte continuu în direcţia curgerii. Este posibil ca ramura de jos a cotului să fie plină cu lichid în fierbere globulară, în timp ce în ramura superioară vaporii formaţi se separă, iar lichidul este antrenat sub formă de dopuri. Scăderea continuă a coeficientului α pînă la o distanţă $L/d = 20$—30 poate fi pusă pe seama deficitului de lichid pe pereţii tubului.

La titluri mari viteza vaporilor se măreşte, iar lichidul este antrenat în partea superioară a cotului pe întreaga circumferinţă, sub forma unui inel de lichid, determinînd o creştere a coeficientului α la distanţa $L/d = 5$—10, funcţie de titlu. În continuare are loc o scădere a coeficientului de transfer de căldură, explicabilă prin faptul că, datorită gravitaţiei, cele două faze se stratifică determinînd apariţia, la partea superioară a secţiunii, a unei porţiuni neudate de lichid.

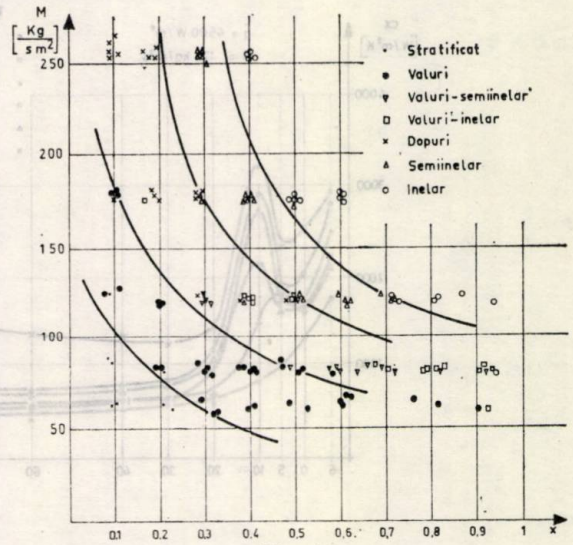


Fig. 1

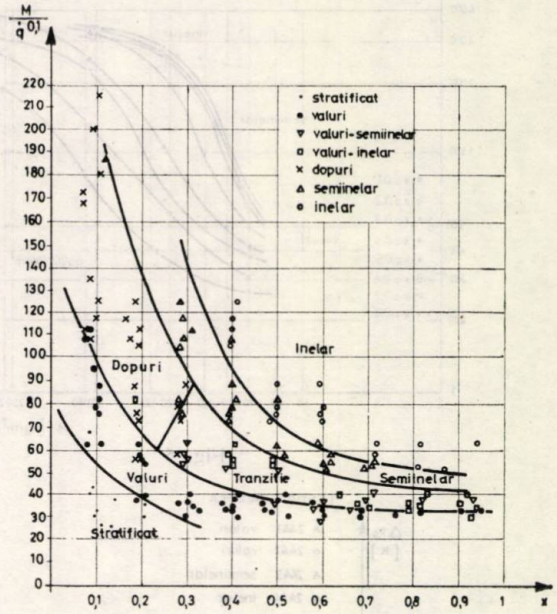


Fig. 2

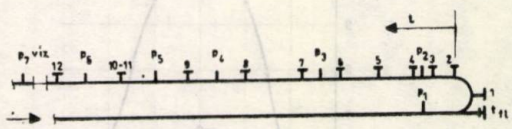


Fig. 3

Influenţa cotului se manifestă pe o lungime de 20—30 de diametre, după care are loc o variaţie uşor crescătoare a coeficientului α. În situaţia titlurilor mari (testul 2752), creşterea este mai pronunţată datorită vitezei sporite a vaporilor care antrenează lichidul pe pereţii tubului într-o măsură din ce în ce mai mare, determinînd apariţia regimului semiinelar.

O configuraţie asemănătoare a dependenţei α—L/d a fost pusă în evidenţă şi la alte valori ale fluxurilor

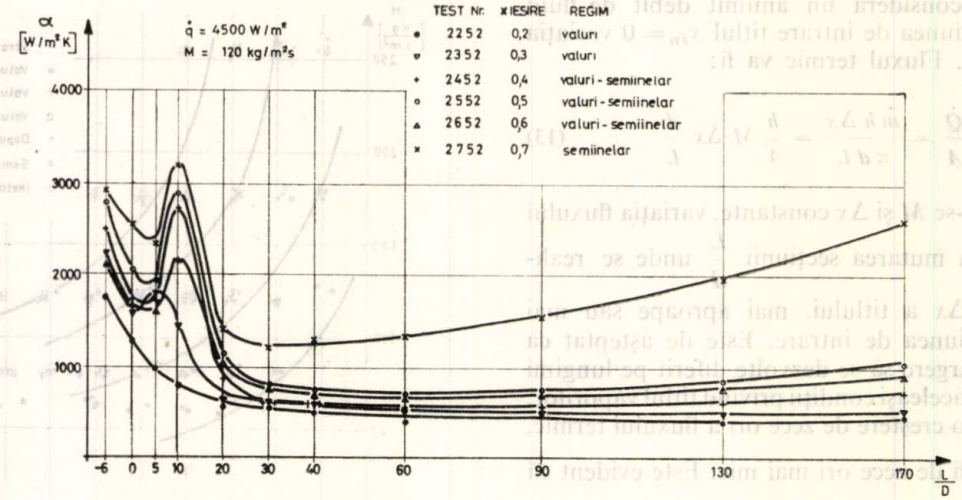


Fig. 4

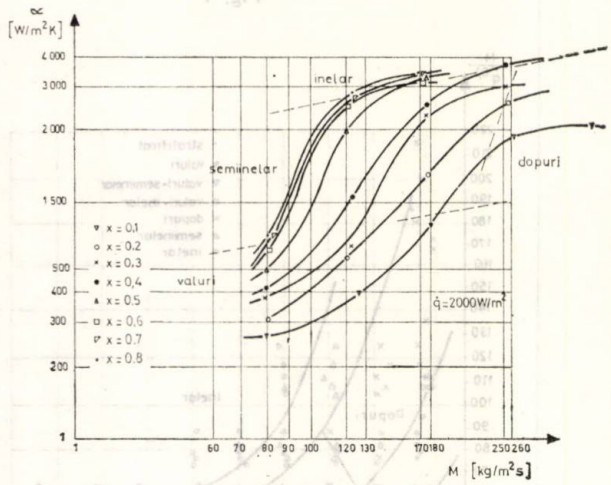


Fig. 5

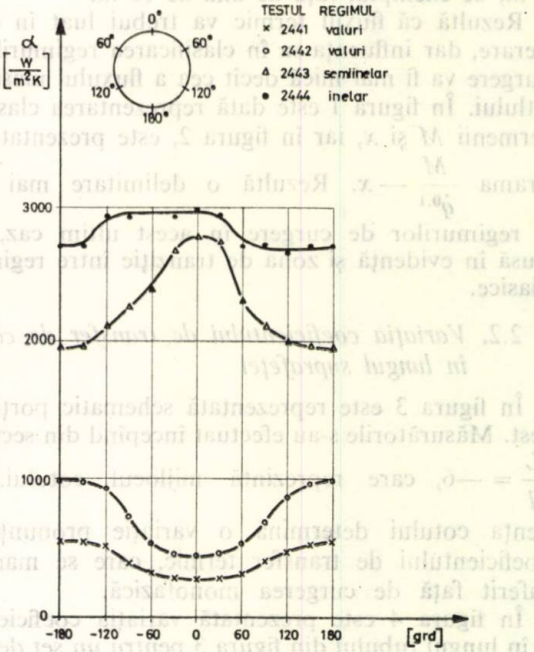


Fig. 7

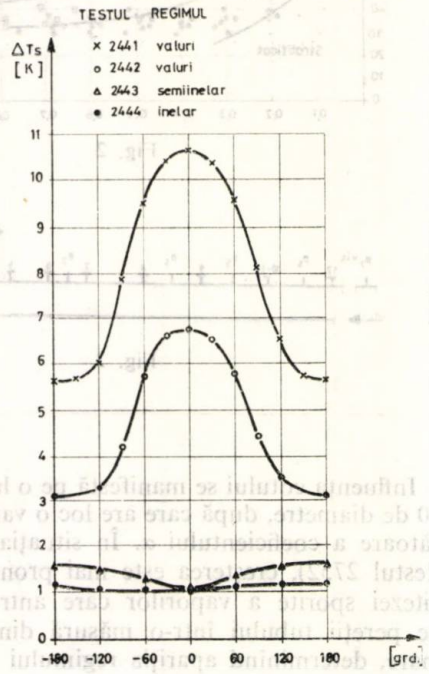


Fig. 6

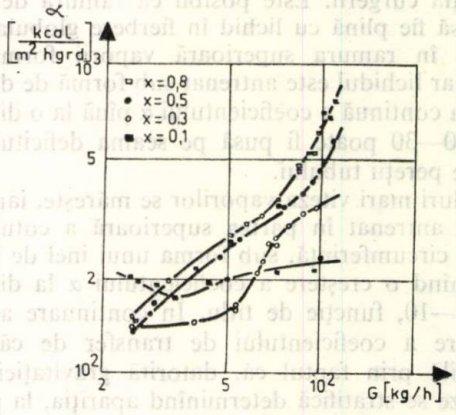


Fig. 8

termice sau masice. De remarcat că influența cotului nu se manifestă niciodată mai departe de $L/d = 30$.

2.3. *Influența fluxului masic*

Fluxul masic s-a dovedit a avea o influență diferită în funcție de titlul vaporilor, fluxul termic și regimul de curgere. În figura 5 este reprezentată variația coeficientului de transfer de căldură în funcție de fluxul masic, la un flux termic de 2 000 W/m² și diferite valori ale titlului. Secțiunea considerată a fost suficient de îndepărtată de cot pentru a nu se resimți influența sa.

Coeficientul de transfer de căldură este puternic dependent de fluxul masic în cadrul regimului semiinelar, așa cum rezultă din figura 5. Aceasta se explică prin faptul că, la aceeași valoare a titlului x, crescînd fluxul masic, crește debitul de lichid antrenat sub formă de peliculă semiinelară, care ocupă o porțiune din ce în ce mai mare din circumferință. Alături de „udarea" din ce în ce mai bună a peretelui, creșterea coeficientului α are loc și pe seama sporirii vitezelor de deplasare a celor două faze. În cazul curgerii cu valuri, dependența coeficientului α față de fluxul masic se manifestă într-o măsură mai redusă. Aici aria aferentă celor două faze se modifică puțin în urma variației fluxului masic, la același titlu al vaporilor, iar creșterea coeficientului de transfer de căldură nu poate fi explicată prin sporirea ariei aferente lichidului. Într-adevăr fracțiunea volumetrică φ crește în limite strînse odată cu creșterea fluxului masic. Utilizînd relația lui K o w a l c z e w s k i pentru curgerea orizontală a freonului R-12:

$$\varphi = \dot{\varphi} - 0{,}8\,\dot{\varphi}\,(1 - \dot{\varphi})^{0{,}5}\,\mathrm{Fr}_{l_0}^{-0{,}045}\,(1 - p^{+}) \qquad (14)$$

se obține o creștere a fracțiunii φ între 0,5 și 3,2%, la o variație a fluxului masic de la 50 la 250 kg/s m² în funcție de titlul vaporilor. Criteriul Fr_{l_0} din relația (14) caracterizează curgerea întregului debit în fază lichidă. Rezultă că în aceste condiții creșterea coeficientului α trebuie atribuită sporirii vitezei fazei de vapori și a intensității valurilor la interfață. Aceeași explicație este valabilă și în cazul curgerii inelare, unde influența fluxului masic se manifestă, de asemenea, într-o măsură mai mică. Sporirea fluxului masic determină o creștere a efortului tangențial la interfața lichid-vapori, ceea ce duce la intensificarea transferului de căldură.

În figura 5 se poate observa influența diferită a fluxului masic în funcție de titlul vaporilor. Fluxul termic determină, la rîndul său, modificări privind ponderea cu care intervine fluxul masic asupra coeficientului α, dar aspectul calitativ al curbelor din figură se menține.

Rezultă că influența fluxului masic asupra coeficientului de transfer de căldură este complexă, acesta depinzînd de însuși fluxul masic, titlul vaporilor și fluxul termic. Aceste mărimi determină, după cum s-a arătat, regimul de curgere, astfel încît variația diferită a coeficientului α poate fi explicată în primul rînd prin dezvoltarea regimurilor de curgere, și anume a modului în care faza lichidă udă suprafața de transfer de căldură. Aceasta apare clar în figurile 6 și 7, unde este reprezentată variația diferenței de temperatură $\Delta T_s = T_p - T_s$ și a coeficientului α pe

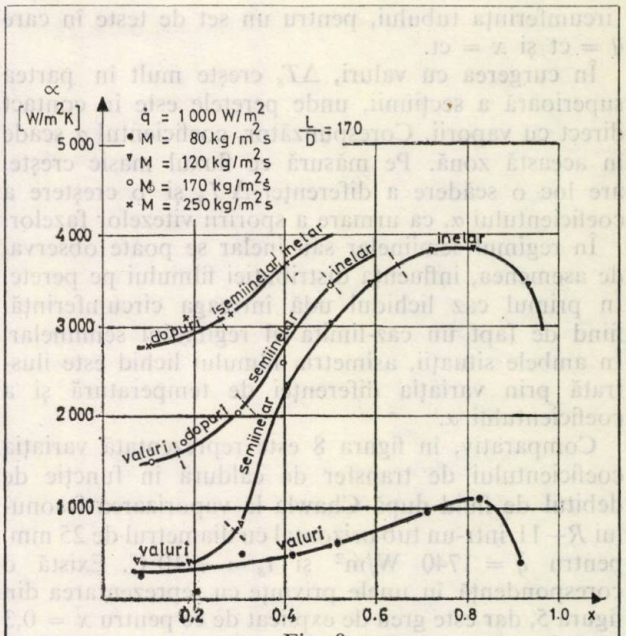


Fig. 9

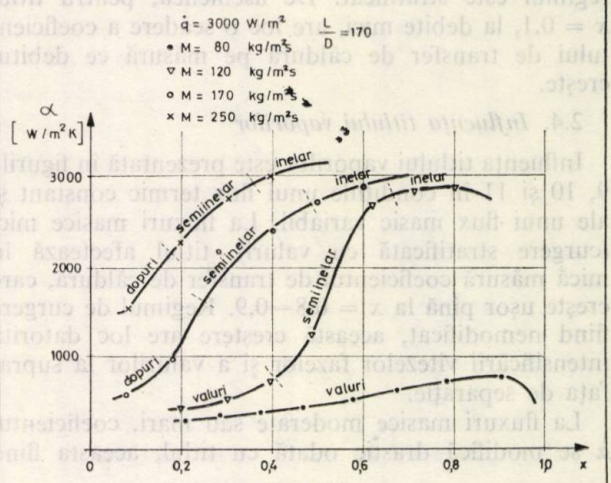


Fig. 10

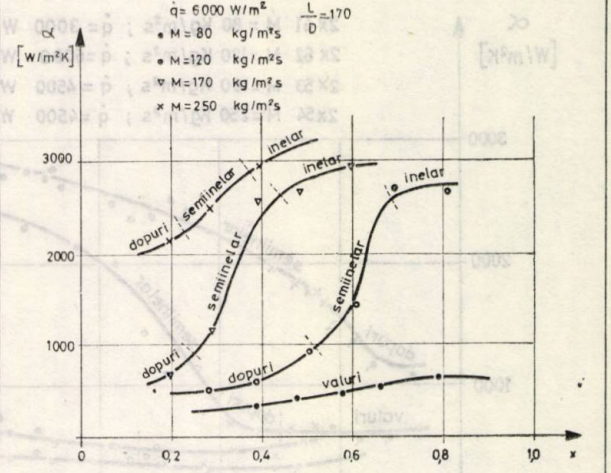


Fig. 11

.ircumferinţa tubului, pentru un set de teste în care q = ct şi x = ct.

În curgerea cu valuri, ΔT_s creşte mult în partea superioară a secţiunii, unde peretele este în contact direct cu vaporii. Corespunzător, coeficientul α scade în această zonă. Pe măsură ce fluxul masic creşte, are loc o scădere a diferenţei ΔT_s şi o creştere a coeficientului α, ca urmare a sporirii vitezelor fazelor.

În regimul semiinelar sau inelar se poate observa, de asemenea, influenţa distribuţiei filmului pe perete. În primul caz lichidul udă întreaga circumferinţă, fiind de fapt un caz-limită al regimului semiinelar. În ambele situaţii, asimetria filmului lichid este ilustrată prin variaţia diferenţei de temperatură şi a coeficientului α.

Comparativ, în figura 8 este reprezentată variaţia coeficientului de transfer de căldură în funcţie de debitul de fluid după Chawla la vaporizarea freonului $R-11$ într-un tub orizontal cu diametrul de 25 mm, pentru $\dot{q}$ = 1740 W/m² şi t_s = + 10°C. Există o corespondenţă în unele privinţe cu reprezentarea din figura 5, dar este greu de explicat de ce pentru x = 0,3 coeficientul este mai mic decît pentru x = 0,1 în domeniul debitelor mici, cu toate că în ambele situaţii regimul este stratificat. De asemenea, pentru titlul x = 0,1, la debite mici, are loc o scădere a coeficientului de transfer de căldură pe măsură ce debitul creşte.

2.4. *Influenţa titlului vaporilor*

Influenţa titlului vaporilor este prezentată în figurile 9, 10 şi 11 în condiţiile unui flux termic constant şi ale unui flux masic variabil. La fluxuri masice mici (curgere stratificată cu valuri), titlul afectează în mică măsură coeficientul de transfer de căldură, care creşte uşor pînă la x = 0,8—0,9. Regimul de curgere fiind nemodificat, această creştere are loc datorită intensificării vitezelor fazelor şi a valurilor la suprafaţa de separaţie.

La fluxuri masice moderate sau mari, coeficientul α se modifică drastic odată cu titlul, aceasta fiind din nou în legătură cu dezvoltarea regimurilor de curgere. Regimul semiinelar, de trecere de la curgerea cu valuri la cea inelară, este cel în care panta curbelor creşte pronunţat. Pe de altă parte, în regim inelar creşterea este redusă.

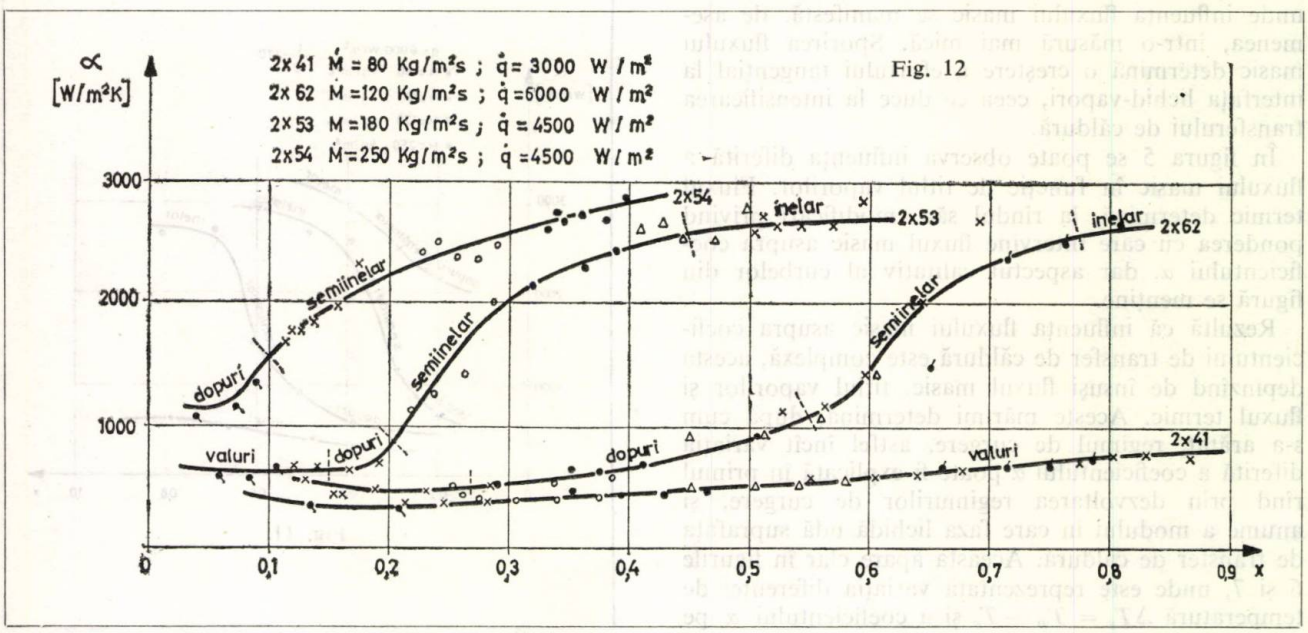
Rezultă încă odată că asupra coeficientului de transfer de căldură se exercită o influenţă combinată a titlului, fluxului masic şi termic, variaţia sa avînd loc în strînsă legătură cu vitezele celor două faze şi interacţiunea dintre ele, cu intensitatea valurilor, cu frecvenţa dopurilor, şi mai ales cu modul în care lichidul udă **pereţii tubului.** Aspectul caracteristic al curbelor din **figurile** 9—11 este confirmat în figura 12, în care s-a reprezentat, de asemenea, dependenţa $\alpha - x$ cu valorile corespunzătoare din diferite secţiuni ale tubului-test, începînd cu L/d = 60, unde influenţa cotului nu se mai face simţită. Se observă variaţia pronunţată a coeficientului α în zona regimului semiinelar care se dezvoltă, în funcţie de fluxul masic şi fluxul termic, la diferite valori ale titlului. Curbele din figura 12 pot fi privite ca exprimînd, de asemenea, variaţia coeficientului de transfer de căldură în lungul suprafeţei, dacă aceasta nu ar avea modificări ale secţiunii de curgere sau ale direcţiei care să introducă influenţe suplimentare.

2.5. *Influenţa fluxului termic*

O analiză amănunţită asupra influenţei fluxului termic a fost făcută de C h a w l a. Concluziile sale sînt prezentate în figurile 13 şi 14 pentru două cazuri particulare, agentul utilizat fiind freonul R—11, iar temperatura de vaporizare fiind de +10°C. În figura 13 titlul vaporilor a fost mic (x = 0,1), iar regimul de curgere stratificat sau cu valuri, rezultînd o creştere a coeficientului de transfer de căldură cu creşterea fluxului termic, fluxul masic avînd o influenţă minoră.

Pentru x = 0,8 (fig. 14), la valori mici ale fluxului termic, acesta nu mai influenţează coeficientul α, care depinde de fluxul masic. Există un punct de la care influenţa fluxului masic nu mai este importantă, rolul hotărîtor avîndu-l fluxul termic.

Fig. 12



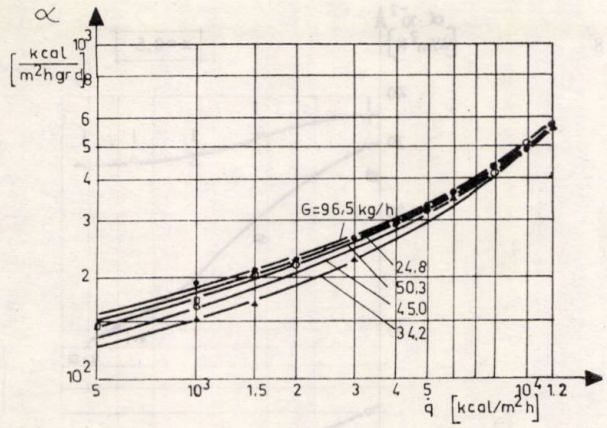


Fig. 13

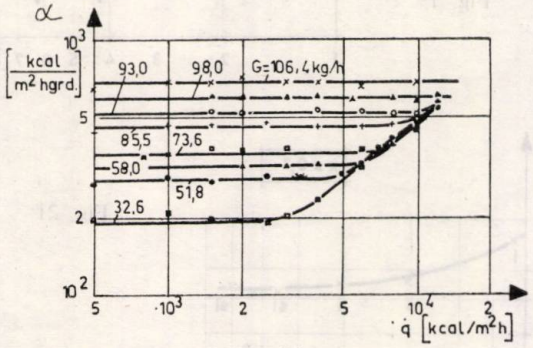


Fig. 14

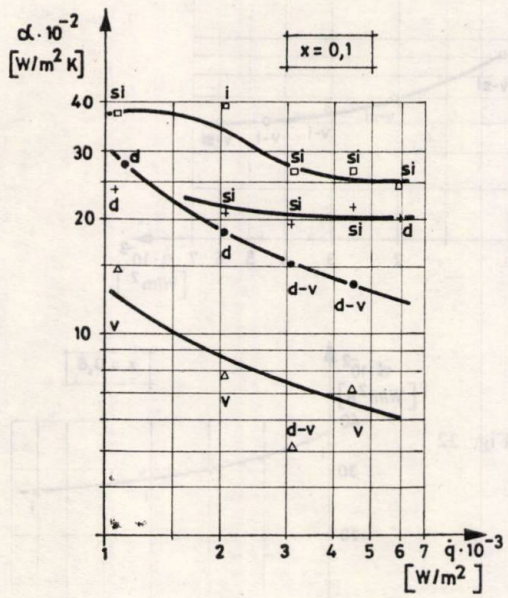


Fig. 15

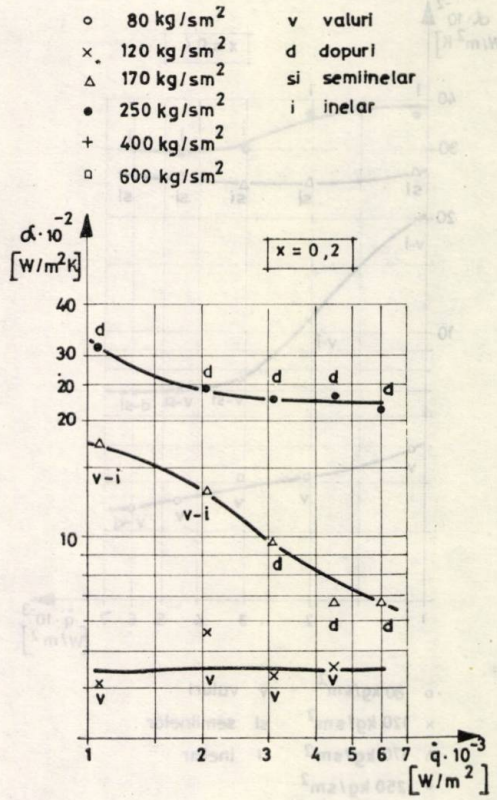


Fig. 16

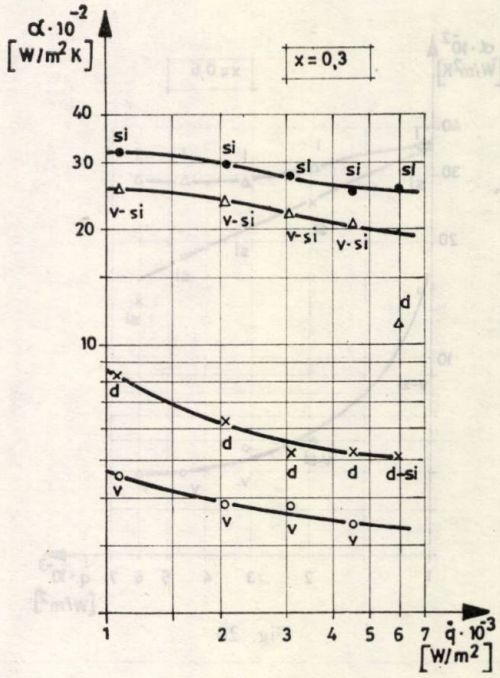


Fig. 17

Rezultatele proprii sînt prezentate în figurile 15—22 pentru valori constante ale titlului. Se remarcă o diferență calitativă față de situațiile din figurile 13 și 14, creșterea fluxului termic determinînd o micșorare a coeficientului de transfer de căldură. Această influență se manifestă pentru orice titlu al vaporilor, indiferent de valoarea fluxului masic. Explicația configurației curbelor trebuie căutată, în primul rînd, în regimul de curgere prezent în fiecare caz. În acest scop, el a fost notat în dreptul fiecărui punct. Trebuie subliniat faptul că, pentru același titlu și același flux masic, regimul de curgere poate fi diferit în funcție de fluxul termic, ceea ce confirmă oportunitatea introducerii fluxului termic ca un al treilea parametru

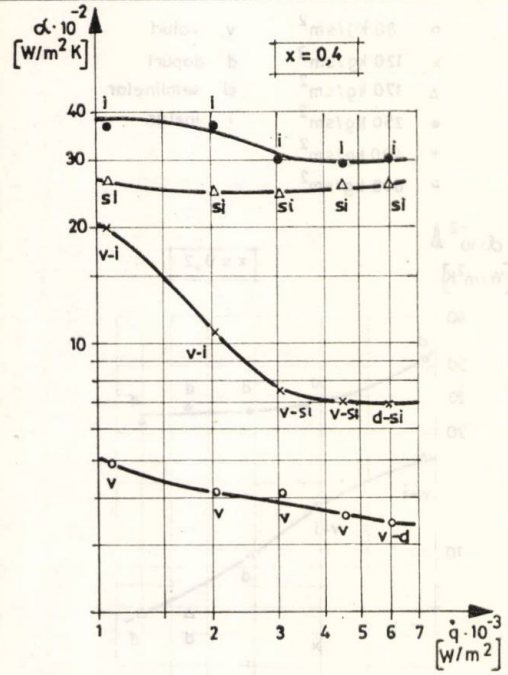


Fig. 18

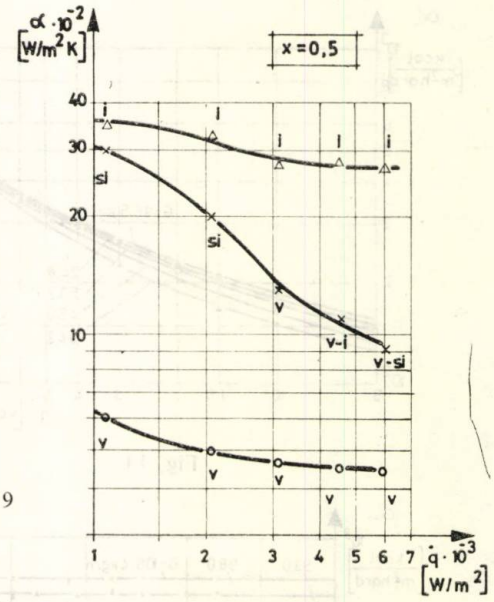


Fig. 19

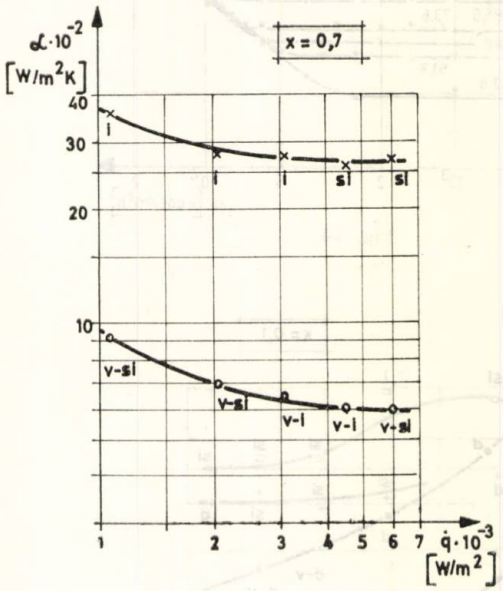


Fig. 21

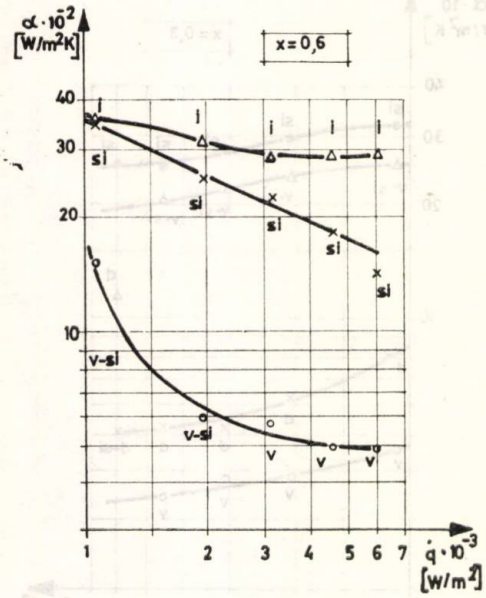


Fig. 20

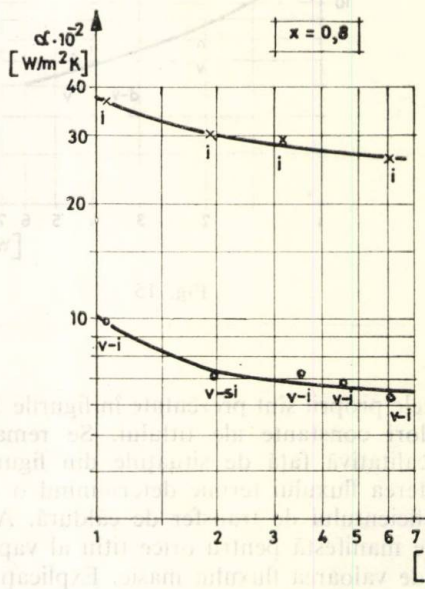


Fig. 22

în aprecierea limitelor regimurilor de curgere, așa cum apare în figura 2.

a. Căderea cea mai pronunțată a curbei are loc, după cum este de așteptat, în zona de modificare a regimului de curgere. Astfel:

— În figura 15 curba fluxului $M = 250$ kg/sm² prezintă o cădere importantă la trecerea de la curgerea cu dopuri la o curgere cu valuri și dopuri rare de lichid. Este normal ca transferul de căldură să scadă în ultima

situație cînd lichidul udă într-o măsură mai mică partea superioară a tubului.

— În figura 16 pentru $M = 170$ kg/sm² și în figura 18 pentru $M = 120$ kg/sm² scăderea coeficientului α odată cu creșterea fluxului termic se explică, de asemenea, prin faptul că peretele tubului este udat din ce în ce mai puțin, după cum se modifică configurația curgerii: de la un regim aproape inelar se ajunge la un regim cu dopuri rare de lichid, în care, o perioadă suficient de mare, o bună parte din suprafața de transfer de căldură este în contact cu vaporii.

Aceste explicații apar mai clare în figurile 19 și 20.

b. Coeficientul de transfer de căldură α scade odată cu creșterea fluxului termic chiar în cazul cînd aspectul curgerii rămîne nemodificat (fig. 17, $M = 250$ kg/sm²; fig. 18 și fig. 19, $M = 80$ kg/sm²; fig. 20, $M = 120$ kg/sm² ...) Aici regimurile de curgere sînt semiinelar sau cu valuri și, odată cu creșterea fluxului termic, supraîncălzirea pronunțată din zona superioară a tubului scăldată de vapori, cît și reducerea porțiunii udate de faza lichidă explică micșorarea coeficientului de transfer de căldură.

c. Aceeași tendință de scădere a coeficientului α se manifestă și în cazul curgerii inelare, cînd faza lichidă udă în întregime peretele (fig. 18, $M = 250$ kg/sm²; fig. 20, $M = 170$ kg/sm²; fig. 22, $M =$ kg/sm²). Influența este însă mai mică decît în situațiile anterioare (pct. a și b). Aici explicația trebuie căutată în variația efortului tangențial interfacial, antrenarea lichidului sub formă de picături în curentul de vapori și supraîncălzirea filmului lichid. Coeficientul de transfer de căldură crește odată cu creșterea efortului tangențial la interfața lichid—vapori. Pentru un sistem avînd fluxul termic uniform pe circumferința unui tub în care are loc o curgere inelară, fără antrenarea lichidului sub formă de picături, Hewit [12] propune relația simplă:

$$\tau_i = -\frac{d_i}{4}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} - \left(\frac{d}{d_i}\right)^2 2 w_v \frac{\dot{q}}{h}, \qquad (15)$$

sau, în funcție de fracțiunea volumetrică (în regim inelar $\varphi = A_i/A = d_i^2/d^2$):

$$\tau_i = -\frac{d}{4}\sqrt{\varphi}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} - \frac{1}{\varphi}\frac{2 w_v \dot{q}}{h} \qquad (16)$$

Avînd în vedere valoarea negativă a gradientului de presiune și neglijînd variația acestuia sub influența fluxului termic, rezultă că efortul tangențial τ_i scade odată cu $\dot{q}$, avînd ca rezultat micșorarea coeficientului de transfer de căldură α. Influența fluxului termic asupra efortului tangențial τ_i este mult mai complexă, avînd în vedere transferul de impuls datorat transformării de fază. Pe de altă parte, în cazul fluxurilor termice mici s-a observat o antrenare de lichid sub formă de picături. Acestea trec într-o zonă cu temperatură mai scăzută în lungul tubului (datorită gradientului de presiune), determinînd micșorarea diferenței de temperatură $T_p - T_s$, deci creșterea coeficientului α.

3. Corelarea rezultatelor

Influența complexă a mărimilor caracteristice sistemului, urmărită mai sus, cît și dezvoltarea continuă a diferitelor regimuri de curgere nu fac posibilă exprimarea transferului de căldură printr-o singură ecuație pentru întregul domeniu convectiv. Aplicarea unuia dintre modelele descrise duce la abateri importante mergînd pînă la 100% sau mai mult, ilustrînd particularitatea relațiilor propuse, valabile pentru cazul studiat. Pentru exemplificare, în figura 23 este exprimată corelarea datelor experimentale cu relațiile lui Chawla. (10 — 12). Dezacordul este mare, mai ales în cazul fluxurilor termice mici și foarte mari, și al titlurilor mici. Nu poate fi găsit nici un criteriu care ar explica dispersarea punctelor în diagramă. În figura 24 este dată dependența α_{bif}/α_l funcție de parametrul Martinelli $1/X_{tt}$ (relația 3), cu precizarea fluxului masic, a celui termic și a regimului de curgere pentru fiecare test. După cum este de așteptat, corelarea este satisfăcătoare numai în cadrul regimului inelar și semiinelar, cînd suprafața de transfer de căldură este în întregime udată de faza lichidă. Mecanismul transferului de căldură prin filmul lichid are un caracter asemănător celui din curgerea monofazică lichidă, unde stratul limită determină rezistența la trecerea căldurii. În acest fel α_{bif} poate fi exprimat în funcție de α_l și X_{tt}. Datele obținute au fost corelate cu o abatere de $\pm 10\%$ prin ecuația:

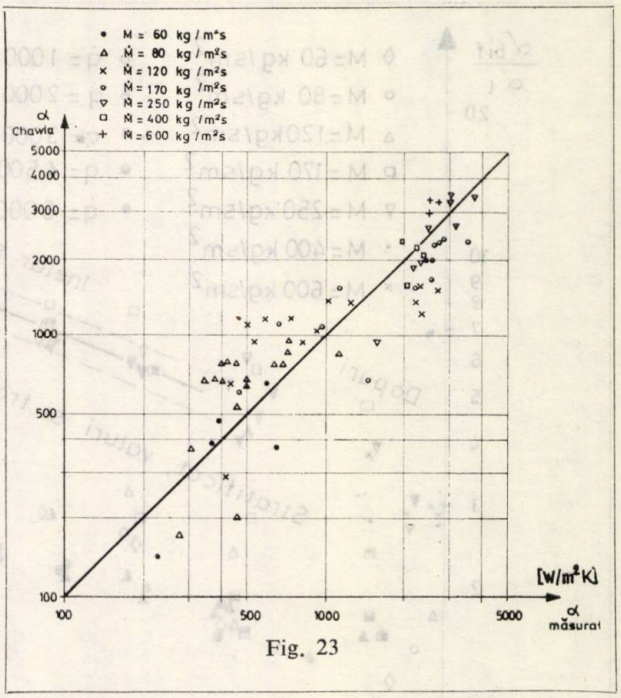


Fig. 23

$$\frac{\alpha}{\alpha_l} = 3{,}2\left(\frac{1}{X_{tt}}\right)^{0{,}41} \qquad (17)$$

cu α_l calculat cu relația:

$$\alpha_l = 0{,}023\frac{\lambda_l}{d}\left(\frac{Md}{\mu_l}\right)^{0{,}8} Pr_l^{0{,}4} \qquad (18)$$

Acceptînd un grad de aproximație mai mare, aplicabilitatea ecuației (17) poate fi extinsă regimului cu dopuri.

Metoda nu se poate aplica curgerii stratificate, cu valuri sau regimurilor de tranziție, suprafața de transfer de căldură fiind în contact atît cu faza lichidă, cît și cu cea de vapori în maniere cu totul diferite, situația neputînd fi raportată la cea monofazică.

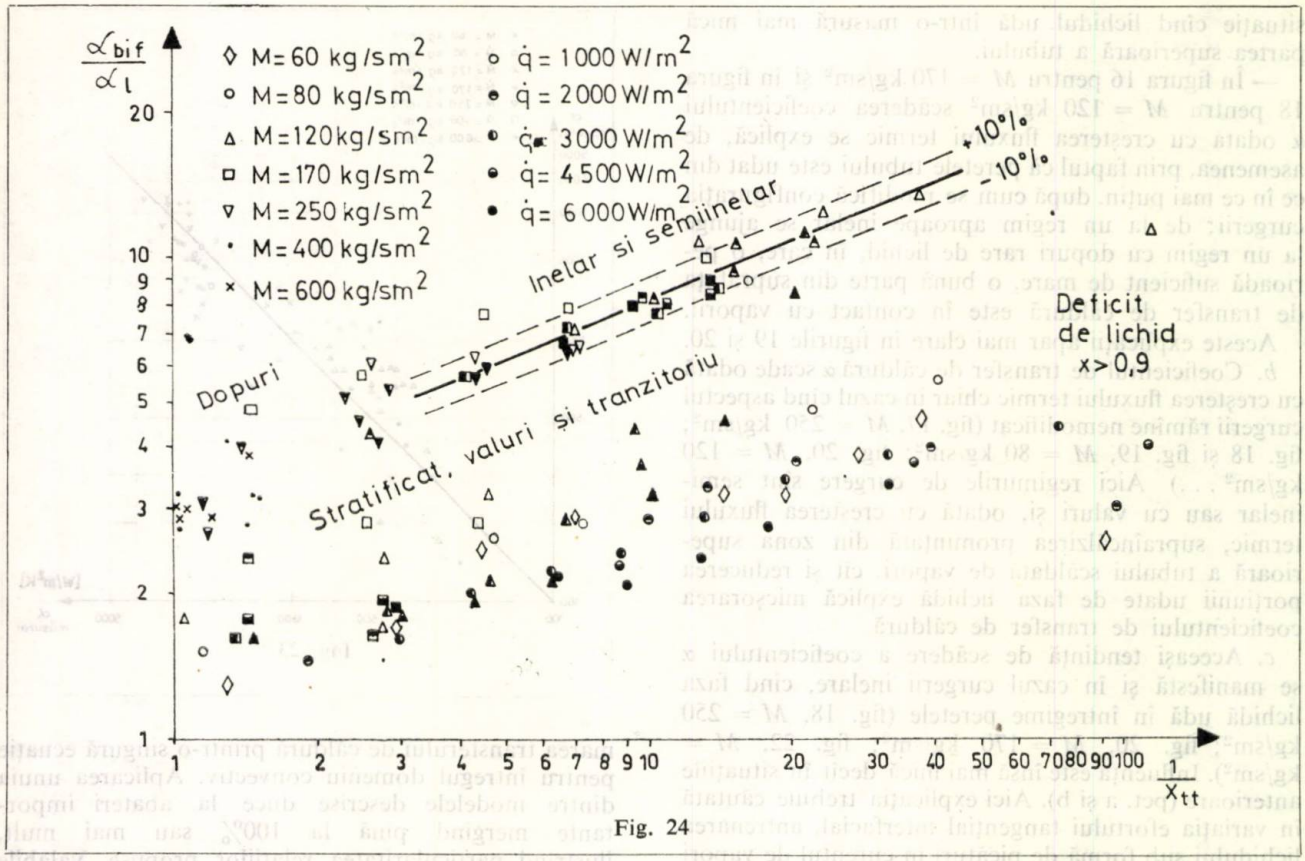


Fig. 24

4. Concluzii

Transferul de căldură în regiunea convectivă a vaporizării este un proces complex ce depinde în principal de fluxul masic, titlul vaporilor, fluxul termic și temperatură. Regimul de curgere, determinat la rîndul său de aceste mărimi este, de asemenea, un parametru important al sistemului. Influența combinată a tuturor acestor factori nu permite exprimarea transferului de căldură printr-o relație generală. Folosirea unor relații cu valabilitate restrînsă reclamă cunoașterea regimului de curgere, deci existența unor diagrame în acest sens. Avînd în vedere aceste dificultăți majore, în prezent transferul de căldură trebuie urmărit pe cale experimentală. Utilizarea unor programe de prelucrare a datelor experimentale în cele mai diferite condiții, înmagazinarea și posibilitatea de a utiliza aceste date prelucrate în cadrul proiectării, constituie o problemă care, odată rezolvată, va permite calculul operativ și precis al instalațiilor de vaporizare de orice fel. Materialul prezentat a urmărit atît studiul influențelor complexe asupra transferului de căldură, cît și obținerea unor date concrete privind vaporizarea freonului R—12 în curgere prin tuburi orizontale.

Notații

A — aria secțiunii de curgere, m²
c — căldură specifică, J/kg K
d — diametru, m
g — accelerația gravitației, m/s²
G — debit masic (kg/h)
h — căldură latentă de vaporizare, J/kg
L — lungime, m
$\dot{m}$ — debit masic, kg/s
M — flux masic, kg/sm²
p — presiune, N/m²
$\dot{q}$ — flux termic, W/m²
$\dot{Q}$ — debit termic, W
T — temperatură, K
ΔT — diferență de temperatură, K
w — viteză, m/s
x — titlul vaporilor
X_{tt} — parametrul Martinelli
z — coordonata pe direcția curgerii, m
α — coeficient de transfer de căldură, W/m²K
λ — coeficient de conductibilitate termică, W/mK
μ — coeficient de viscozitate, Ns/m²
ρ — densitate, kg/m³
σ — tensiune superficială, N/m
φ — fracțiune volumetrică a vaporilor = A_v/A
τ — efort tangențial
$\dot{\varphi}$ — fracțiune volumetrică a vaporilor în curgere

Indici

bif — bifazic
i — interfață
l — lichid
m — valoare medie
p — perete
s — saturație
v — vapori
g — gaz

Bibliografie

1. Bo Pierre, Kilteknisk Tidscrift, 3, 1957.
2. Altman, M. ș.a., Trans ASME, c 82, 1960.
3. Dengler, C. E., Addoms, J. N. CEP Symp. Ser. 52, 18, 1956.
4. Bennett, J. A. R., Collier, G. J. J. Ch. E. Transactions, 39, 2, 1961.
5. Guerrieri, S. A., Talty R. D. CEP Symp. Ser., 52, 18, 1956.
6. Collier, J. G. ș.a., Trans. Inst. Chem. Engn, 42, 1964.
7. Schrock, V. E., Grossman, L.M. Nucl. Sci. and Engng, 21, 1972
8. Chen, J. C., I E C Proc. Design and Developm., 5, nr. 3, 1966.
9. Bogdanov, C. H., Holodilnaia tehnica, 5, 1963, 4, 1964.
10. Chawla, J. M., VDI Forshungsheft, 523, 1967.
11. Chawla, J. M. Chemie Ing. Techn, 40, 1968.
12. Hewit, G. F. „Annular Two-phase Flow" Pergamon Press, 1970.
13. Lorentzen G., Gronerud R. Ann. 1970 — 1, Bull. IIF, London.
14. Șandru, E., Chiriac, F. Rev. Chim. 28, nr, 1, 1977.

* * *

AURELIAN CĂLUȘARU

Componente cinetice și de difuziune în reducerea complecșilor amoniacali și nitrohidroxilaminici ai nichelului

D.C. 543.47: 546.74–386

The polarographic wave corresponding to the discharge of nickel ions in amoniacal medium splits into two waves in the presence of sodium nitrohydroxylaminate: the first wave corresponds to the discharge of the ammino-complexes and the second wave to the nitrohydroxylaminic one. A chemical equilibrium exists between the ammoniacal an nitrohydroxylaminic complexes producing a concentration, therefore a current transfer from the second to the first wave. Since the dissociation of the nitrohydroxylaminic in ammino complexes is not a very fast process, the polarographic waves are predo minantely diffusion controlled with the superposition of a small kinetic component. This result contradicts the erroneous assumptions expressed in Turyan's works (ref. [10, 11]) on the ,,apparent diffusion control'' in the polarographic waves corresponding to the discharge of the nitrohydroxylaminic nickel and cobalt complexes.

Criteriul folosit în polarografie pentru determinarea naturii curenților polarografici constă în cercetarea variației înălțimii-limită a acestor curenți i_l în funcție de înălțimea h a rezervorului de mercur [1]. Într-o serie de cazuri, acest test oferă indicații certe asupra naturii curbelor polarografice controlate de unul sau mai multe procese. Datorită posibilității de caracterizare a parametrilor cinetici ai unor reacții chimice care însoțesc reacția de electrod, un interes special îl prezintă suprapunerea unei componente cinetice peste componenta de difuziune. Sub acest aspect se disting, în general, mai multe cazuri. Pentru o curbă polarografică ce este controlată exclusiv de difuziune, porțiunea extrapolată la $h = 0$ a dreptei experimentale $i_l - \sqrt{h}$ trece prin originea axelor de coordonate. În același sens, dacă procesul de difuziune, întotdeauna prezent în mod efectiv, este neglijabil față de componenta cinetică, atunci mărimea curentului-limită nu mai depinde practic de înălțimea rezervorului de mercur, iar dependența $i_l - \sqrt{h}$ devine o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Între aceste cazuri-limită există situația în care componenta de difuziune nu mai este neglijabilă față de componenta cinetică; dreapta $i_l - \sqrt{h}$ are panta diferită de zero, dar prelungirea ei nu mai trece prin originea axelor de coordonate, ci intersectează axa ordonatelor deasupra acestei origini. În acest context, intersecția cu axa absciselor a dreptei $i_l - \sqrt{h}$ extrapolate nu pare posibilă la prima vedere, deoarece ar corespunde cazului unei componente cinetice negative, ceea ce nu are sens fizic. Totuși, un astfel de intercept este posibil în cazul unei trepte polarografice precedate de curenți-limită, unde, peste componenta de difuziune, se suprapune o componentă cinetică produsă de o reacție chimică suprapusă peste reacția de electrod propriu-zisă. Explicația se bazează pe faptul că în timp ce treapta totală corespunzătoare concentrației stoechiometrice a ionului este o treaptă controlată numai de difuziune, creșterea primei trepte se produce pe seama deplasării echilibrului de la forma complexă care se descarcă în treapta a doua polarografică.

În această lucrare se studiază un astfel de caz, reprezentat de sistemul: complecși amoniacali de nichel care se descarcă în prima treaptă, în echilibru cu complecși nitrohidroxilaminici care se descarcă în treapta a doua.

Se consideră, în principiu, cazul general al unui ion Me^{z+} caracterizat prin echilibrul chimic dintre complexul cu ligandul Lig (1) și complexul cu ligandul Lig (2); pentru simplificare nu se notează sarcinile și numărul liganzilor în complex:

$$\text{MeLig (1)} + \text{Lig (2)} \rightleftarrows \text{MeLig (2)} + \text{Lig (1)} \qquad (1)$$

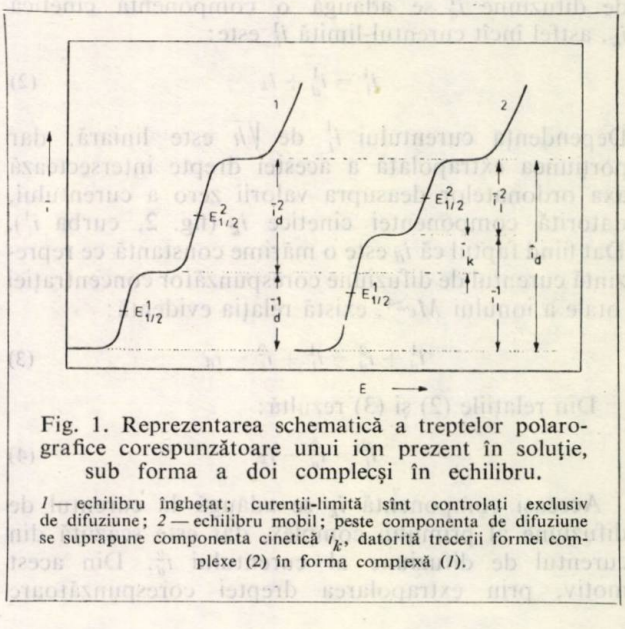


Fig. 1. Reprezentarea schematică a treptelor polarografice corespunzătoare unui ion prezent în soluție, sub forma a doi complecși în echilibru.

1 — echilibru înghețat; curenții-limită sînt controlați exclusiv de difuziune; *2* — echilibru mobil; peste componenta de difuziune se suprapune componenta cinetică i_k, datorită trecerii formei complexe (2) în forma complexă (*1*).

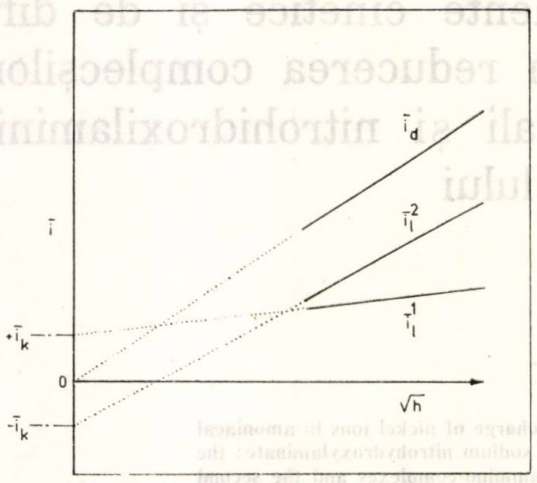


Fig. 2. Dependența $i_l - \sqrt{h}$ în cazul curbei 2, figura 1. Intersecția cu axa ordonatelor ($+ i_k$) în cazul curentului limită arată prezența componentei cinetice corespunzătoare transferului de curent din treapta a doua în prima. Același proces este cauza interceptului la valori negative ale curentului ($-i_k$) în cazul curentului-limită i_l^2. Curentul corespunzător sumei celor două trepte (i_d) este controlat exclusiv de difuziune.

Se consideră, de asemenea, că MeLig(1) formează o treaptă polarografică cu un potențial de semitreaptă $E_{1/2}^1$ mai puțin negativ decît $E_{1/2}^2$ corespunzător complexului MeLig(2). Indiferent de reversibilitatea sau ireversibilitatea procesului de electrod, dacă cele două trepte sînt separate, aspectul lor general va fi în principiu de tipul celui prezentat în figura 1. Curba 1 din această figură corespunde cazului-limită în care echilibrul reprezentat de reacția (1) este înghețat, iar curenții-limită ai fiecărei specii complexe sînt chiar curenții de difuziune. În cazul real, echilibrul între cei doi complecși nu este înghețat, și pe măsură ce MeLig(1) se descarcă, concentrația lui scade la suprafața electrodului, din acest motiv, echilibrul reprezentat de reacția (1) se deplasează spre stînga, cu o valoare care depinde de mărimea constantei de viteză a reacției în acest sens. La valoarea curentului de difuziune i_d^1 se adaugă o componentă cinetică i_k, astfel încît curentul-limită i_l^1 este:

$$i_l^1 = i_d^1 + i_k \qquad (2)$$

Dependența curentului i_l^1 de $\sqrt{h}$ este liniară, dar porțiunea extrapolată a acestei drepte intersectează axa ordonatelor deasupra valorii zero a curentului, datorită componentei cinetice i_k (fig. 2, curba i_l^1). Dat fiind faptul că i_d este o mărime constantă ce reprezintă curentul de difuziune corespunzător concentrației otale a ionului Me^{z+}, există relația evidentă:

$$i_d^1 + i_d^2 = i_l^1 + i_l^2 = i_d \qquad (3)$$

Din relațiile (2) și (3) rezultă:

$$i_l^2 = i_d^2 - i_k \qquad (4)$$

Aceeași componentă i_k se adaugă la curentul de difuziune al primului complex, dar este scăzută din curentul de difuziune al curentului i_d^2. Din acest motiv, prin extrapolarea dreptei corespunzătoare dependenței $i_l^2 - \sqrt{h}$ este intersectată axa ordonatelor sub valoarea zero a curentului. Curentul i_d este evident controlat exclusiv de difuziune, și extrapolarea dreptei corespunzătoare trece prin originea axelor de coordonate (fig. 2, dreapta i_d).

Partea experimentală

Pentru prepararea soluțiilor s-au folosit reactivi „pro analysi". Prepararea nitrohidroxilaminatului de sodiu a fost descrisă într-o lucrare anterioară [2]. S-a folosit un polarograf LP 55. Capilara a avut caracteristicile următoare: $t_1 = 3$ s, $m = 2{,}73$ mg s^{-1}, la $h = 85$ cm în soluție de NH_4Cl, 10^{-1} M + NH_4OH, 5.10^{-2} M și circuit deschis.

S-a constatat că soluțiile de nitrohidroxilaminat de sodiu în prezența ionilor Ni^{2+} sînt stabile practic timp de 5 min. Din acest motiv, oxigenul a fost eliminat prin barbotare de azot, separat în soluția ce conținea ioni de Ni^{2+} și în cea de $Na_2N_2O_3$; înregistrarea s-a efectuat imediat după amestecarea soluțiilor. Operația totală a durat circa 3 min.

Rezultate experimentale

Într-o serie de lucrări referitoare la complecșii nichelului cu liganzi nitrohidroxilaminici [3, 4] s-a studiat compoziția acestor complecși, parametrii fizicochimici care influențează echilibrele de complexare și cinetica proceselor de electrod corespunzătoare descărcării pe electrodul picător de mercur. Spre deosebire de nichel, complecșii analogi ai cobaltului cu nitrohidroxilaminatul [2, 5—9] produc în plus o descărcare catalitică a hidrogenului. Pentru acest proces s-a găsit că variația înălțimii treptei catalitice în funcție de rădăcina pătrată a înălțimii corectate a rezervorului de mercur corespunde unei intersecții cu axa absciselor. Comportarea polarografică mai simplă a sistemului nichel-nitrohidroxilaminat permite să se arate experimental că această intersecție se datorește unui echilibru arătat de reacția (1), care conduce în final la curenți-limită de tipul exprimat prin reacția (4).

1. *Dependența de înălțimea rezervorului de mercur*

În figura 3 se arată influența înălțimii rezervorului de mercur asupra treptei polarografice a nichelului

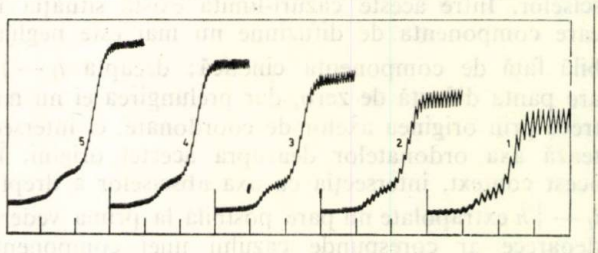


Fig. 3. Influența înălțimii rezervorului de mercur asupra treptei nichelului în soluția: Ni^{2+}, 10^{-3} M + NH_4Cl, $2{,}5 \cdot 10^{-2}$M + NH_3 $2{,}5.10^{-2}$ M + $Na_2N_2O_3$, 2.10^{-3} M + gelatină, 0,01 %. Înălțimea rezervorului: *1* — 29,8; *2* — 42,8; *3* — 55,8; *4* — 68,8; 5 — 83,8 cm. Sensibilitatea 1/70; potențialul de start —0,6 V; —200 mV/absc.; anod. E.S.C. Prima treaptă corespunde complecșilor amoniacali, a doua, complexului nitrohidroxilaminic al nichelului.

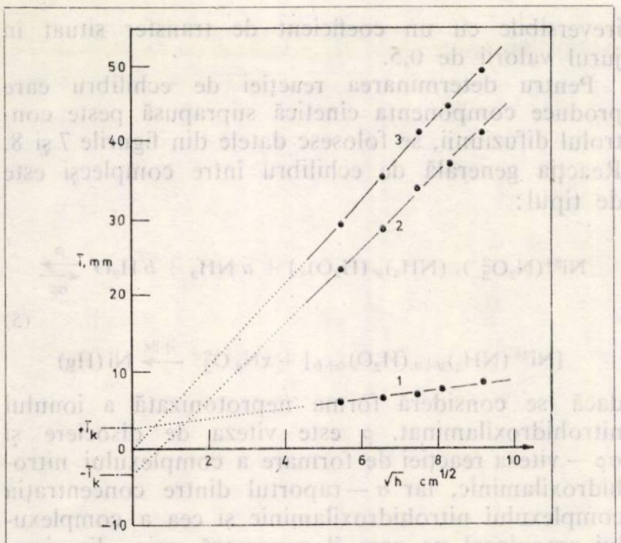


Fig. 4. Dependența curenților-limită de rădăcina pătrată a înălțimii rezervorului de mercur:

1 — treapta I; *2* — treapta a II-a; *3* — suma treptelor. Electrolitul indicat în figura 3.

(10^{-3}M) în soluție-tampon amoniacată (NH_4Cl, $2{,}5.10^{-2}$ M + NH_3, $2{,}5.10^{-2}$ M) și în prezența nitrohidroxilaminatului de sodiu (2.10^{-3} M). Polarogramele au forma curbei *2* din figura 1 și sînt tipice pentru un proces controlat de difuziune; aceasta demonstrează insuficiența ipotezelor din lucrările lui T u r i a n [10], care consideră că difuziunea nu controlează acest tip de procese, avînd doar un caracter „aparent" [11]. Caracterul net al difuziunii, ca și suprapunerea componentei cinetice corespunzătoare reacției (1) de echilibru dintre două forme complexe ale aceluiași ion rezultă în mod evident din reprezentarea variației înălțimii treptelor întîi, a doua și a sumei lor, cu rădăcina pătrată a înălțimii rezervorului de mercur, prezentată în figura 4. Dreapta (*1*) din această figură corespunde primei trepte polarografice, în care se descarcă ionii complecși amoniacali ai nichelului; se remarcă analogia cu cazul general, drepta i_l^1 din figura 2; drepta (*2*) corespunde treptei a doua, în care se descarcă ionii complecși nitrohidroxilaminici, în mod analog cu dreapta i_l^2 din figura 2; în fine, dreapta (*3*) corespunde sumei acestor două trepte și echivalează cu drepta i_d din figura 2. Aceeași componentă cinetică i_k suprapusă peste componenta de difuziune se adaugă în cazul dreptei (1) și se scade în cazul dreptei (2), după relațiile (2), respectiv (4). Suma acestor trepte corespunde concentrației totale a ionului nichel și reprezintă un proces controlat exclusiv de difuziune, efectul cinetic compensîndu-se în cadrul celor două componente ale sumei.

Concluzia esențială care se trage din datele prezentate în figurile 3 și 4 este că pentru procesele polarografice de tipul celor care se produc în treapta a doua, corespunzătoare descărcării complecșilor nitrohidroxilaminici ai nichelului, prelungirea dreptei obținute prin reprezentarea $i_l^2 - \sqrt{h}$ intersectează axa absciselor în afara originii și, implicit, axa ordonatelor sub valoarea zero a curentului.

2. *Coeficientul de transfer al reacției electrodice*

Descărcarea ionilor complecși amoniacali ai nichelului este un proces electrodic ireversibil. Este de așteptat ca și descărcarea complecșilor nitrohidroxilaminici să decurgă tot ireversibil. Pentru determinarea valorilor efective ale coeficienților de transfer ai reacțiilor de descărcare a acestor ioni s-a efectuat analiza logaritmică a curbelor polarografice corespunzătoare acestor procese. În figura 5 este prezentată analiza logaritmică (curba *1*) a treptei polarografice (curba *2*) pentru descărcarea complecșilor amoniacali ai nichelului. Folosind porțiunea liniară a curbei, s-a găsit un coeficient de transfer $\alpha = 0{,}48$, caracteristic unui proces ireversibil. Un rezultat asemănător a fost găsit și în cazul descărcării complexului nitrohidroxilaminic al nichelului. În figura 6 se arată analiza logaritmică (curba *1*) a treptei polarografice (curba *2*) corespunzătoare complexului nitrohidroxilaminic al nichelului. În acest caz, din porțiunea liniară a curbei s-a găsit coeficientul de transfer $\alpha = 0{,}5$. Și în acest caz procesul este ireversibil.

3. *Determinarea coeficienților stoechiometrici ai reacției de echilibru*

Determinarea coeficienților stoechiometrici în reacția de echilibru dintre complecșii amoniacali și complexul nitrohidroxilaminic, respectiv determinarea structurii complecșilor în echilibru se poate face din panta dreptelor care se obțin prin reprezentarea variației mărimii $\lg [i_l^1/(i_d - i_l^1)]$ în funcție de logaritmul concentrației ligandului considerat. În sistemul studiat în această lucrare în structura complecșilor pot intra trei liganzi: moleculele de amoniac, de apă și de nitrohidroxilaminat. O determinare directă a numărului moleculelor de apă care intră în structura complecșilor nu este posibilă, deoarece apa este în același timp solventul a cărui concentrație nu poate fi practic variată. Dar, întrucît se poate determina

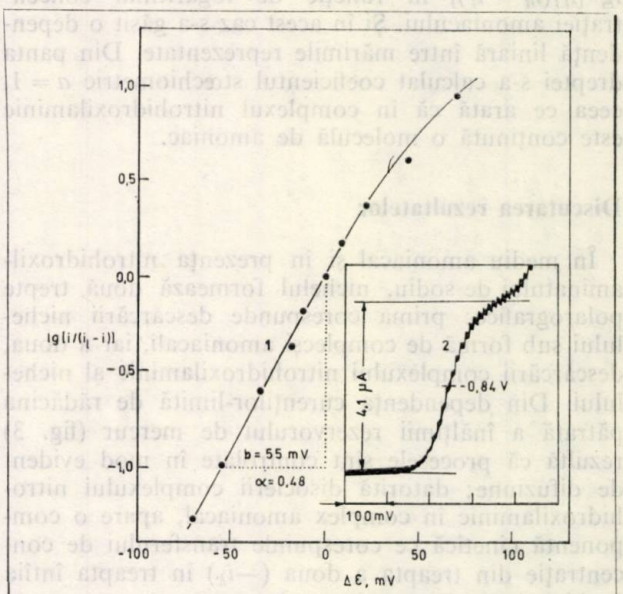


Fig. 5. Analiza logaritmică (curba 1) a primei trepte polarografice (curba 2) a nichelului (10^{-3} M) în soluție tampon amoniacală NH_4Cl, 10^{-2} M + NH_3, 10^{-2} M; $Na_2N_2O_3$, 8.10^{-2} M; gelatină, 10^{-3}%. Potențialul de start —0,6 V; 100 mV/absc.; anod E.S.C.

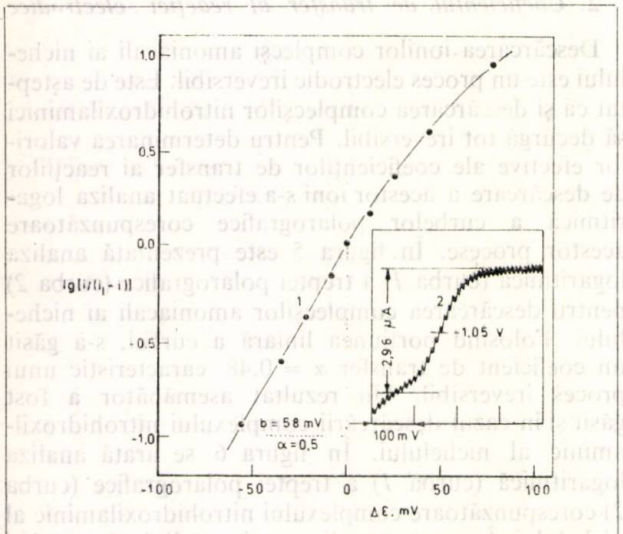


Fig. 6. Analiza logaritmică (curba 1) a celei de-a doua trepte polarografice (curba 2) a nichelului (10^{-3} M) în soluţie-tampon amoniacală NH_4Cl, 10^{-2} + NH_3, 10^{-2} M + $Na_2N_2O_3$, 8.10^{-4} M; gelatină, 10^{-2}%. Potenţialul de start, —0,9 V; —100 mV/absc.; anod, E.S.C.

numărul celorlalte grupări, numărul moleculelor de apă rezultă din diferenţa dintre numărul de coordinaţie al ionului de nichel şi suma liganzilor diferiţi de apă.

În figura 7 se prezintă variaţia mărimii lg $[i_l^1/(i_d—i_l^1)]$ în funcţie de logaritmul concentraţiei nitrohidroxilaminatului de sodiu. Din panta dreptei obţinute s-a calculat coeficientul stoechiometric corespunzător grupelor nitrohidroxilaminice, $x = 2$. Acesta este în acelaşi timp numărul de liganzi care intră în structura complexului.

În mod analog, în figura 8 se arată variaţia mărimii lg $[i_l^1/(i_d — i_l^1)]$ în funcţie de logaritmul concentraţiei amoniacului. Şi în acest caz s-a găsit o dependenţă liniară între mărimile reprezentate. Din panta dreptei s-a calculat coeficientul stœchiometric $a = 1$, ceea ce arată că în complexul nitrohidroxilaminic este conţinută o moleculă de amoniac.

Discutarea rezultatelor

În mediu amoniacal şi în prezenţa nitrohidroxilaminatului de sodiu, nichelul formează două trepte polarografice: prima corespunde descărcării nichelului sub formă de complecşi amoniacali, iar a doua, descărcării complexului nitrohidroxilaminic al nichelului. Din dependenţa curenţilor-limită de rădăcina pătrată a înălţimii rezervorului de mercur (fig. 3) rezultă că procesele sînt controlate în mod evident de difuziune; datorită disocierii complexului nitrohidroxilaminic în complex amoniacal, apare o componentă cinetică ce corespunde transferului de concentraţie din treapta a doua ($-i_k$) în treapta întîia ($+i_k$). Această componentă se suprapune peste controlul difuziunii.

Analiza logaritmică a treptelor polarografice a arătat că descărcarea pe electrodul cu picătură de mercur a celor doi complecşi decurge prin procese ireversibile cu un coeficient de transfer situat în jurul valorii de 0,5.

Pentru determinarea reacţiei de echilibru care produce componenta cinetică suprapusă peste controlul difuziunii, se folosesc datele din figurile 7 şi 8. Reacţia generală de echilibru între complecşi este de tipul:

$$Ni^{2+}(N_2O_3^{2-})_x\,(NH_3)_y\,(H_2O)_z] + a\,NH_3 + b\,H_2O \underset{\sigma\rho}{\overset{\rho}{\rightleftharpoons}} \tag{5}$$

$$[Ni^{2+}(NH_3)_{y+a}\,(H_2O)_{z+b}] + x N_2O_3^{2-} \xrightarrow{+2e} Ni\,(Hg)$$

dacă se consideră forma neprotonizată a ionului nitrohidroxilaminat. ρ este viteza de disociere şi $\sigma\rho$ — viteza reacţiei de formare a complexului nitrohidroxilaminic, iar σ — raportul dintre concentraţia complexului nitrohidroxilaminic şi cea a complexului amoniacal pe care îl generează prin disociere.

Acest echilibru arată că reacţia electrodică din prima treaptă este precedată de o reacţie chimică de disociere a complexului nitrohidroxilaminic în complex amoniacal. Se poate, deci, aplica relaţia dintre raportul curenţilor şi parametrii de reacţie indicaţi [12]:

$$i_l^1/(i_d - i_l^1) = 0{,}886\sqrt{\rho t_1/\sigma} \tag{6}$$

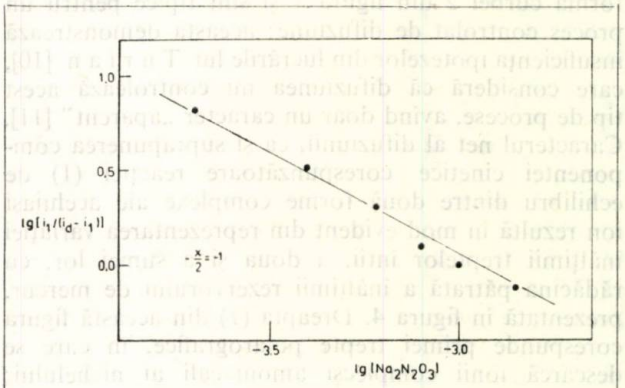


Fig. 7. Variaţia lg $\left[i_l^1/(i_d - i_l^1)\right]$ în funcţie de logaritmul concentraţiei nitrohidroxilaminatului de sodiu. Electrolit:
Ni, 10^{-4}M + NH_4Cl, 10^{-1}M + NH_3, 10^{-1}M.

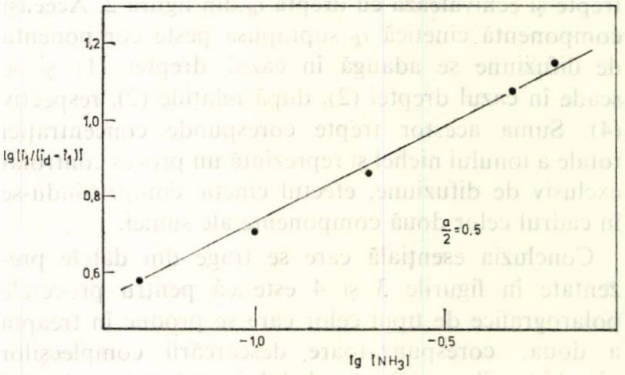


Fig. 8. Variaţia lg $\left[i_l^1/(i_d — i_l^1)\right]$ în funcţie de logaritmul concentraţiei amoniacului. Electrolit:
Ni^{2+}, 10^{-4}M + NaN_2O_3, 4.10^{-3}M + NH_4Cl, 10^{-1}M.

în care t_1 este timpul de picurare. Valoarea lui σ este definită de raportul:

$$\sigma = \frac{[Ni^{2+}(N_2O_3^{2-})_x(NH_3)_y(H_2O)_z}{[Ni^{2+}(NH_3)_{y+a}(H_2O)_{z+b}]} \quad (7)$$

Constanta de echilibru al reacţiei (6) este:

$$K = \frac{[Ni^{2+}(NH_3)_{z+b}][N_2O_3^{2-}]^x}{[Ni^{2+}(N_2O_3^{2-})_x(NH_3)_y(H_2O)_z][NH_3]^a[H_2O]^b} \quad (8)$$

Din relaţiile (7) şi (8) se deduce:

$$K = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{[N_2O_3^{2-}]^x}{[NH_3]^a[H_2O]^b} \text{ sau } \sigma = \frac{1}{K} \cdot \frac{[N_2O_3^{2-}]^x}{[NH_3]^a[H_2O]^b} \quad (9)$$

iar cu ajutorul relaţiilor (6) şi (9) se obţine:

$$i_l^1/(i_d - i_l^1) = 0{,}886\sqrt{\rho t_1 K[NH_3]^a[H_2O]^b[N_2O_3^{2-}]^{-x}} \quad (10)$$

În acelaşi timp există relaţia 11, în care k este constanta de viteză:

$$\rho = k[NH_3]^a \quad (11)$$

Relaţia (10) devine:

$$i_l^1/(i_d - i_l^1) = 0{,}886\,[NH_3]^a\sqrt{kt_1[H_2O]^b[N_2O_3^{2-}]^{-x}} \quad (12)$$

sau, prin logaritmare:

$$\lg[i_l^1/(i_d - i_l^1)] = \lg 0{,}886 + \frac{1}{2}\lg(k\,t_1K) + \frac{1}{2}\lg[H_2O]^b + a\lg[NH_3] - \frac{1}{2}\lg[N_2O_3^{2-}] \quad (13)$$

Pe baza acestei reacţii s-au efectuat determinările experimentale din figurile 7 şi 8, prin care s-au determinat coeficienţii $a = 1$ şi $x = 2$.

Reacţia (5) decurge prin substituirea grupelor nitrohidroxilaminice şi, deci, $2x = a + b$; numărul de coordinaţie al nichelului este 6 şi deci există relaţia: $2x + y + z = 6$. Cu valorile din figurile 7 şi 8 rezultă că: $y = 1$; $z = 1$; $b = 3$.

Reacţia (5) se poate scrie, deci, în următoarea formă definită:

$$[Ni^{2+}(N_2O_3^{2-})_2(NH_3)(H_2O)] + NH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons \quad (14)$$

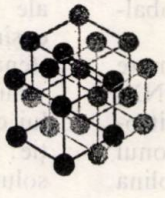
$$\rightleftharpoons [Ni^{2+}(NH_3)_2(H_2O)_4] + 2N_2O_3^{2-} \xrightarrow{+2e} Ni\,(Hg)$$

Datele din figurile 3 şi 4 arată că echilibrul de disociere a complexului nitrohidroxilaminic în complex amoniacal, exprimat de relaţia (14), nu este foarte rapid, deoarece controlul difuziunii rămîne întotdeauna evident (componenta cinetică este relativ mică). Aceste date infirmă presupunerile lui Turian [10, 11] asupra absenţei controlului difuziunii în aceste sisteme şi demonstrează insuccesul încercărilor acestui autor de tratare cantitativă a sistemelor în care sînt conţinuţi complecşi nitrohidroxilaminici. S-a arătat, de asemenea [9], că unele potriviri ale ecuaţiilor deduse de Turian [10] cu ecuaţiile deduse mai înainte de autorul acestei lucrări [13, 14] sînt întîmplătoare şi se datoresc unor analogii în formalismul matematic folosit.

În ceea ce priveşte determinarea parametrilor reacţiei globale (14) din relaţiile (12) şi (13), rezultă că pentru determinarea constantei de viteză a reacţiei de disociere este necesar să se cunoască constanta de echilibru (8) sau raportul (7) dintre concentraţiile complecştilor în echilibru. S-a arătat anterior [3] că încercările de determinare experimentală a raportului (7) cu metoda oscilopolarografică ce foloseşte impulsuri liniare de tensiune au indicat faptul că sistemele ce conţin concentraţii mari ale nitrohidroxilaminatului nu sînt suficient de stabile pentru a fi cercetate cu această metodă.

Bibliografie

1. Heyrovsky, J. şi Kůta, J. Principles of Polarography, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praga 1965.
2. Căluşaru, A. şi Kůta, J. Collection Czechoslov. Chem. Communs., **31**, 1966, p. 814.
3. Căluşaru, A. şi Kůta, J. Collection Czechoslov. Chem. Communs., **32**, 1967, p. 1331.
4. Căluşaru, A. J. Electroanalyt. Chem., **23**, 1969, p. 157.
5. Căluşaru, A. şi Kůta, J. Nature (London), **207**, 1965, p. 750.,
6. Căluşaru, A. şi Kůta, J. Abhand. deutsch. Akad. Wiss. Berlin Elektrochem. Meth. Prinz. Molekular-Biologie, Conf. Iena, mai, 1965, Akademie Verlag, Berlin 1966, 1. 443.
7. Căluşaru, A. Teză de doctorat, Universitatea Liberă din Bruxelles, Bruxelles, 1966.
8. Căluşaru, A. J. Electroanalyt. Chem., **15**, 1967, p. 269.
9. Căluşaru, A. şi Bănică, F. G. Electrohimya, **13**, 1977, p. 1417.
10. Turian, Ia. I. Electrohimya, **8**, 1972, p. 1227.
11. Turian, Ia I. Electrohimya, **13**, 1977, p. 1422.
12. Koryta, J. Collection Czechoslov. Chem. Communs., **23**, 1958, p. 1408; **24**, 1959, p. 2903; **24**, 1959, p. 3057.
13. Căluşaru, A. Compt. Rend. (Acad. Sc. Paris), 262 C, 1966, p. 4.
14. Căluşaru, A. Compt. Rend. (Acad. Sc. Paris), 262 C, 1966, p. 676.



GRIGORE POPA
NINA DUMITRESCU

Determinarea Zn^{2+} în sistemul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—eosină BNX din aliaje de aluminiu

D.C. 543.42.062:546.47:669.715

Zinc forms ternary complex with 1,10-phenanthroline and eosine BNX, with molar ratio 1:2:1. Under optimum conditions of pH = 4.6 and excess of the reagents, in aqueous solutions, the determination of zinc is characterised by high molar absorptivity, 70,000 l. mol.$^{-1}$ cm^{-1}. The complex is easily extracted from aqueous solution into chloroform. Zinc was determined by measuring the absorbance of the extract in the aluminium alloy.

Determinarea unor cantităţi mici de elemente din aliaje a impus în practica analitică dezvoltarea unor procedee spectrofotometrice sensibile şi selective.

În spectrofotometria de absorbţie selectivitatea reacţiilor poate fi mărită prin folosirea unor reacţii sau reactivi cu o mare selectivitate, prin prezenţa unor agenţi de complexare care maschează ionii ce interferă în reacţie sau prin utilizarea procedeelor de separare.

Mărirea sensibilităţii se poate realiza prin folosirea unor reactivi organici cu greutate moleculară mare, prin utilizarea unor reacţii care permit extracţia complexului format sau a unor reacţii în care se formează complecşi ternari.

Complecşii ternari de forma *MeLL'*, unde *Me* — este un cation mono-, bi- sau trivalent, *L* — un ligand care formează cu elementul un cation complex, iar *L'* — un reactiv organic cu moleculă mare, au o largă aplicabilitate la determinarea spectrofotometrică a acestor elemente.

Complecşii ternari se pot forma numai atunci cînd complexul binar, format cu ligandul *L*, este nesaturat, sfera de coordinare a metalului fiind parţial ocupată. Saturarea sferei de coordinare a metalului se realizează prin participarea la reacţie a celui de-al doilea ligand *L'*.

Folosind sistemele ternare, sensibilitatea metodei este mult mărită faţă de sistemele binare corespunzătoare. Complecşii ternari astfel formaţi se pot extrage într-un solvent organic, mărindu-se, de asemenea, sensibilitatea şi selectivitatea reacţiei.

În literatura de specialitate se întîlnesc metode care folosesc sistemele ternare aplicate la determinarea pămînturilor rare [1, 2], a fierului [3, 4], a argintului [5, 6], a cuprului [7, 8], a zincului, a cobaltului, a nichelului [9, 10] etc.

În această lucrare s-au studiat condiţiile de formare a sistemului Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX, (sarea de sodiu a acidului 4,5-dibrom-2,7-dinitrofluoresceină) în mediu apos şi prin extracţie. Ionul Zn^{2+} are capacitatea să coordineze 1,10-fenantrolina formînd un cation complex, care împreună cu cel de-al doilea ligand — eosină BNX — formează un complex ternar. Determinările cantitative ale zincului se pot face atît în mediu apos, cît şi prin extracţia complexului în cloroform. Metoda a fost aplicată cu rezultate bune la determinarea cantităţilor mici de zinc din aliaje pe bază de aluminiu.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Specord U V vis — Carl Zeiss-Jena şi la un spectrofotometru Spekol — Carl Zeiss-Jena, iar măsurătorile de *p*H s-au efectuat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnert.

La determinări s-a folosit:

— soluţie de $Zn(NO_3)_2$ cu titrul cunoscut. Pentru prepararea acestei soluţii s-a cîntărit Zn metalic, s-a dizolvat în NaOH 4N şi apoi s-a neutralizat cu HNO_3. Această soluţie s-a adus la balon cotat şi i s-a determinat titrul cu o soluţie de complexon III;

— soluţie apoasă de eosină BNX, cu concentraţia 10^{-3} — 10^{-4} M;

— soluţie apoasă de 1,10-fenantrolină, cu concentraţia 10^{-3} — 10^{-4} M;

— soluţii-tampon: acid acetic—acetat de sodiu, borax + HCl şi Na_2HPO_4 cu diferite *p*H-uri.

Studiul spectrofotometric al sistemului Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX, în mediu apos.

Studiul variaţiei absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă.

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale complexului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX, faţă de o soluţie-martor de reactiv (fenantrolină + eosină BNX) (curba *a*) şi al reactivului faţă de apă (curba *b*). Pentru obţinerea spectrului complexului ternar s-a preparat următoarea soluţie: într-un balon cotat de 25 cm^3 s-au pipetat 2 cm^3 soluţie de zinc cu concentraţia 10^{-4} M, 5 cm^3 soluţie-

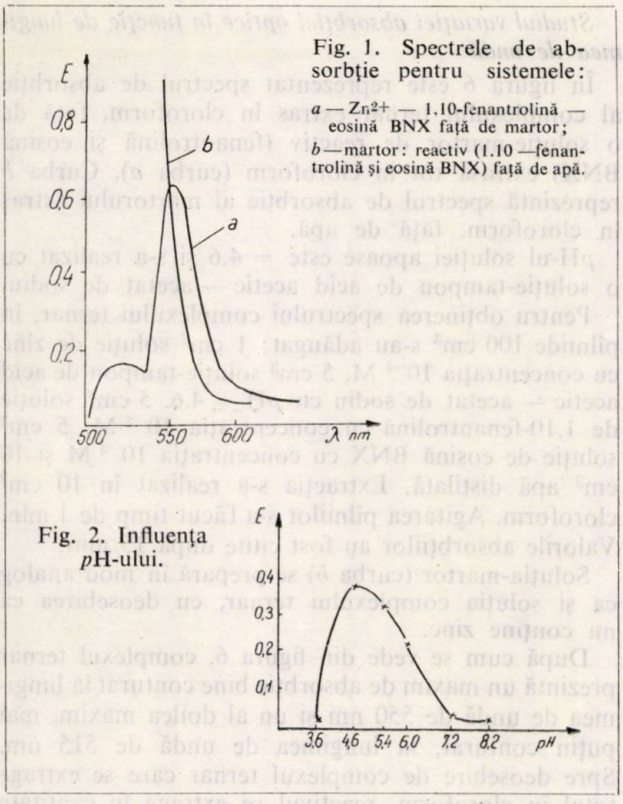


Fig. 1. Spectrele de absorbție pentru sistemele: *a* — Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX față de martor; *b* — martor: reactiv (1,10 —fenantrolină și eosină BNX) față de apă.

Fig. 2. Influența *p*H-ului.

tampon de acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H = 4,6, 5 cm³ soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația 10^{-3} M și 5 cm³ soluție de eosină BNX cu concentrație 10^{-3} M. Balonul s-a adus la semn cu apă distilată. Citirile s-au făcut față de o probă-martor preparată analog, dar fără ionul Zn^{2+}. Spectrul probei-martor (curba *b*) se obține făcînd citirile față de apă distilată.

Din figura 1 se observă că complexul ternar are 2 maxime de absorbție la lungimile de undă de 520 și 555 nm, maximul de la lungimea de undă de 555 nm fiind mai bine conturat.

Studiul influenței pH-ului asupra formării complexului ternar

În figura 2 este reprezentată influența *p*H-ului asupra absorbției complexului ternar. În baloane cotate de 25 cm³ se adaugă 2 cm³ soluție de Zn^{2+} cu concentrația 10^{-4} M, 5 cm³ soluție-tampon cu diferite *p*H-uri, 5 cm³ soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația 10^{-3} M și 5 cm³ soluție de eosină BNX cu concentrația 10^{-3} M. Citirile absorbțiilor optice se fac la lungimea de undă de 560 nm, avînd ca martori soluții preparate în mod analog, dar fără ionul Zn^{2+}. Din această figură se observă că absorbția optică are o valoare maximă la un *p*H = 4,6. De aceea, în determinările ulterioare s-a folosit o soluție-tampon de acid acetic — acetat de sodiu cu această valoare a *p*H-lui.

Studiul influenței cantității de soluție-tampon

Pentru a se vedea care este cantitatea de soluție-tampon de acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H = = 4,6 necesară menținerii în soluție a acestui *p*H, s-a studiat variația absorbției optice în funcție de cantitatea de soluție-tampon adăugată. În acest scop, în baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat: 2 cm³ soluție de Zn^{2+} cu concentrația 10^{-4} M, cantități variabile de soluție-tampon cu *p*H = 4,6, 5 cm³ soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația 10^{-3} M și 5 cm³ soluție de eosină BNX, 10^{-3} M. Baloanele s-au adus la semn cu apă distilată. Citirile s-au făcut față de soluții-martor preparate în mod analog, dar fără zinc. Valorile absorbțiilor optice au fost citite la lungimea de undă de 560 nm.

După cum se observă din figura 3, o cantitate de 3 cm³ este suficientă pentru a menține constant *p*H-ul soluției. În determinări s-a lucrat cu exces de soluție-tampon de acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H = 4,6.

Studiul stabilității complexului ternar în timp

În figura 4 sînt reprezentate valorile absorbțiilor optice citite la lungimea de undă de 560 nm, în funcție de timp. Se observă că absorbțiile optice pentru complexul ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX sînt stabile în timp. La un interval de o oră de la formarea complexului, absorbția optică rămîne practic constantă. În determinările ulterioare, citirile valorilor absorbțiilor optice s-au făcut după un interval de timp de 10 min, timp suficient pentru stabilizarea culorii complexului format.

Studiul variației absorbției optice în funcție de concentrația ionului Zn^{2+}

Pentru verificarea variației absorbției optice în funcție de concentrația ionilor de zinc, determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 560 nm și *p*H = 4,6, realizat cu o soluție-tampon de acid acetic—acetat de sodiu. Pentru trasarea curbei-etalon s-au folosit cantități variabile de soluție de zinc cu concentrația 10^{-4} M, 5 cm³ soluție-tampon cu *p*H = 4,6, 5 cm³ soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația 10^{-3} M și 5 cm³ soluție de eosină BNX cu concentrația 10^{-3} M. Baloanele cotate de 25 cm³ se aduc la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor se citesc față de soluții-martor preparate în mod analog, dar fără ionul zinc.

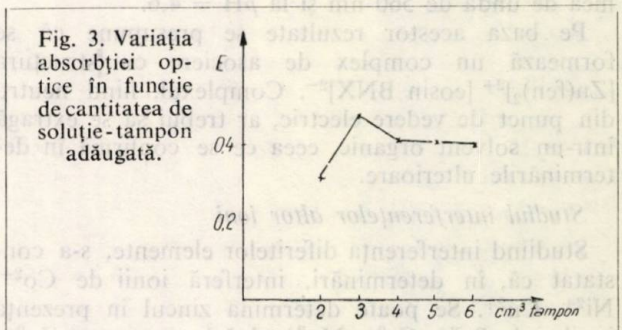


Fig. 3. Variația absorbției optice în funcție de cantitatea de soluție-tampon adăugată.

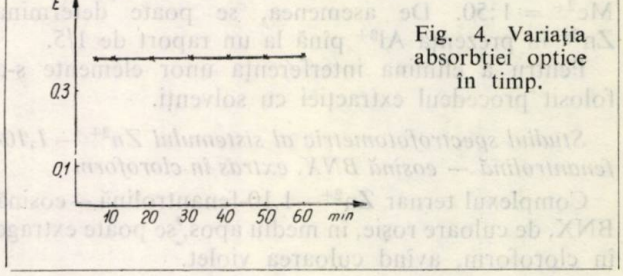


Fig. 4. Variația absorbției optice în timp.

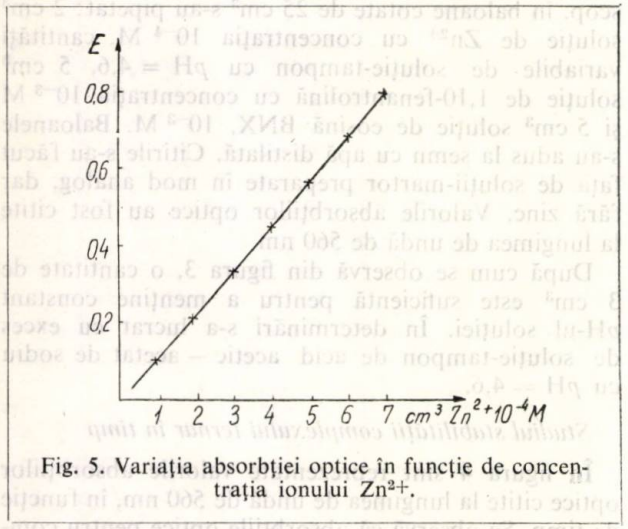


Fig. 5. Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului Zn^{2+}.

Din figura 5 se observă că, pentru sistemul ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină—eosină BNX, absorbția este direct proporțională cu concentrația ionului în intervalul 0,065—1,85 $\mu g\ Zn^{2+}/cm^3$. Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{560} este de 70 000 l. mol^{-1}. cm^{-1}.

Metoda este foarte sensibilă și poate fi folosită pentru determinarea spectrofotometrică a urmelor de zinc.

Studiul compoziției sistemului ternar format

Compoziția complexului Zn^{2+}—1,10-fenantrolină — eosină BNX a fost determinată cu ajutorul metodei seriilor izomolare a lui Job, menținînd constant și în exces unul dintre liganzi. Pentru determinări s-a lucrat cu soluții izomolare de Zn^{2+} și 1,10-fenantrolină 10^{-4} M și cu exces de eosină BNX. S-a obținut astfel raportul de combinare Zn^{2+}: 1,10-fenantrolină = 1:2.

Din rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de Zn^{2+} și eosină BNX cu concentrații de 10^{-4} M și exces de 1,10-fenantrolină s-a obținut raportul de combinare Zn^{2+} : eosină BNX = 1:1. În ambele cazuri, determinările au fost făcute la lungimea de undă de 560 nm și la *p*H = 4,6.

Pe baza acestor rezultate se presupune că se formează un complex de asociere cu structura $[Zn(fen)_2]^{2+}$ [eosin BNX]$^{2-}$. Complexul, fiind neutru din punct de vedere electric, ar trebui să se extragă într-un solvent organic, ceea ce se confirmă în determinările ulterioare.

Studiul interferențelor altor ioni

Studiind interferența diferitelor elemente, s-a constatat că, în determinări, interferă ionii de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. Se poate determina zincul în prezența ionilor de Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} pînă la un raport Zn^{2+}: Me^{2+} = 1:50. De asemenea, se poate determina Zn^{2+} în prezența Al^{3+} pînă la un raport de 1/5.

Pentru a elimina interferența unor elemente s-a folosit procedeul extracției cu solvenți.

Studiul spectrofotometric al sistemului Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX, extras în cloroform

Complexul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină — eosină BNX, de culoare roșie, în mediu apos, se poate extrage în cloroform, avînd culoarea violet.

Studiul variației absorbției optice în funcție de lungimea de undă

În figura 6 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului ternar extras în cloroform, față de o soluție-martor de reactiv (fenantrolină și eosină BNX) extrasă tot în cloroform (curba *a*). Curba *b* reprezintă spectrul de absorbție al martorului extras în cloroform, față de apă.

*p*H-ul soluției apoase este = 4,6 și s-a realizat cu o soluție-tampon de acid acetic — acetat de sodiu.

Pentru obținerea spectrului complexului ternar, în pîlniide 100 cm^3 s-au adăugat: 1 cm^3 soluție de zinc cu concentrația 10^{-4} M, 5 cm^3 soluție-tampon de acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H = 4,6, 5 cm^3 soluție de 1,10-fenantrolină cu concentrația 10^{-3} M, 5 cm^3 soluție de eosină BNX cu concentrația 10^{-3} M și 10 cm^3 apă distilată. Extracția s-a realizat în 10 cm^3 cloroform. Agitarea pîlniilor s-a făcut timp de 1 min. Valorile absorbțiilor au fost citite după 15 min.

Soluția-martor (curba *b*) se prepară în mod analog ca și soluția complexului ternar, cu deosebirea că nu conține zinc.

După cum se vede din figura 6, complexul ternar prezintă un maxim de absorbție bine conturat la lungimea de undă de 550 nm și un al doilea maxim, mai puțin conturat, la lungimea de undă de 515 nm. Spre deosebire de complexul ternar care se extrage total în cloroform, reactivul se extrage în cantitate mai mică.

*Studiul influenței p*H*-ului*

În figura 7 este reprezentată influența *p*H-ului asupra absorbției optice a complexului ternar, extras în cloroform.

În pîlnii de separare de 100 cm^3, la aceeași cantitate de zinc (1 cm^3 — 10^{-4} M), se adaugă 1,10-fenantrolină (5 cm^3 — 10^{-3} M), eosină BNX (5 cm^3 — 10^{-3} M) și soluții-tampon cu diverse *p*H-uri. Volumul soluției

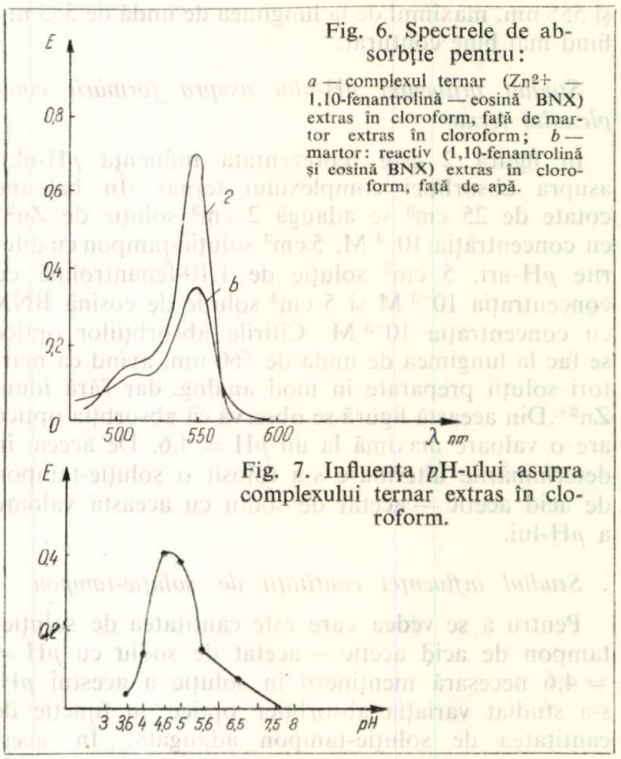


Fig. 6. Spectrele de absorbție pentru:
a — complexul ternar (Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX) extras în cloroform, față de martor extras în cloroform; *b* — martor: reactiv (1,10-fenantrolină și eosină BNX) extras în cloroform, față de apă.

Fig. 7. Influența *p*H-ului asupra complexului ternar extras în cloroform.

apoase se aduce la 25 cm^3, iar extracţia se realizează în 10 cm^3 cloroform. Absorbţia optică se măsoară la lungimea de undă de 555 nm, avînd ca martor apa. Timpul necesar pentru stabilizarea culorii după extracţie este de 15 min. Pentru a se obţine o absorbţie maximă a complexului ternar, este necesar să se lucreze cu un exces de fenantrolină şi eosină BNX.

Din figura 7 se observă că absorbţia optică este maximă la pH = 4,6.

Studiul variaţiei absorbţiei optice, pentru complexul ternar extras în cloroform, în funcţie de concentraţia zincului

Pentru verificarea variaţiei absorbţiei optice în funcţie de concentraţia ionilor de zinc, determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 555 nm şi la un pH = 4,6 (pentru mediul apos). S-a lucrat cu exces de 1,10-fenantrolină (5 cm^3 — 10^{-3} M) şi eosină BNX (5 cm^3 — 10^{-3} M), soluţie-tampon cu pH = 4,6 (5 cm^3) şi cantităţi variabile de soluţie de zinc (10^{-4} M). Volumul soluţiei s-a adus la 25 cm^3 cu apă distilată şi s-a realizat extracţia în 10 cm^3 cloroform; agitarea pîlniilor s-a făcut timp de 1 min. Valorile absorbţiilor optice au fost citite după 15 min, faţă de o soluţie-martor preparată în mod analog, dar fără zinc. S-a constatat că pentru complexul ternar extras în cloroform, legea Bouguer-Lambert-Beer se respectă în domeniul de concentraţii cuprins între 0,16 şi 3,26 μg Zn^{2+}/cm^3.

Realizînd extracţia în cloroform a complexului ternar al zincului, se elimină interferenţa unor elemente componente ale aliajelor pe bază de aluminiu.

Determinarea zincului din aliaje pe bază de aluminiu

Pentru determinarea zincului se cîntăreşte o probă de aliaj de aproximativ 0,1 g şi se dizolvă în KOH 4 N. Se adaugă apoi HNO_3 1:1 pînă la mediu acid. Soluţia obţinută se aduce la balon cotat cu apă distilată. Deoarece cuprul, component al aliajului, interferă în metoda de determinare în sistem ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — eosină BNX, s-a separat acest element utilizînd metoda extracţiei cu ditizonă. În acest scop se ia o cotă-parte într-o pîlnie de separare, se aduce la pH = 1 cu KOH şi se extrage cuprul cu o soluţie de ditizonă 0,01%, dizolvată în cloroform. La acest pH se extrage numai cuprul. Faza apoasă se spală cu grijă de cloroform, se aduce la pH = 4,6 şi se lucrează conform metodei de determinare a Zn^{2+} în sistem ternar, prin extracţie în cloroform, descrisă anterior.

Concentraţia probei necunoscute se determină dintr-un grafic de etalonare trasat pentru concentraţii cunoscute de Zn^{2+}. În urma determinărilor s-a constatat că zincul se poate determina din astfel de aliaje cu o bună reproductibilitate. De asemenea, această metodă a fost aplicată şi la determinarea urmelor de zinc din carbonaţi de Ca şi Mg.

Concluzii

S-a studiat spectrofotometric reacţia de formare a complexului Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—eosină BNX, în mediu apos şi prin extracţie în cloroform.

— S-au studiat condiţiile optime de formare a complexului ternar atît în mediu apos, cît şi în mediu de cloroform.

— S-a determinat compoziţia complexului format.

— Metoda poate fi aplicată la determinarea unor cantităţi foarte mici de zinc, atît în mediu apos, cît şi în mediu de cloroform.

— S-a arătat posibilitatea determinării cantitative a zincului din aliaje pe bază de aluminiu şi din carbonaţi de Ca şi Mg, prin extracţia complexului ternar în cloroform.

Prin această metodă se poate determina zincul în domeniul de concentraţie cuprins între 0,16 şi 3,26 μg Zn^{2+}/cm^3.

Bibliografie

1. Poluektov, N. S., şi Sandu, M. A. Zh. Anal. Khim., **25**, 1970, p. 1510.
2. Poluektov, N. S., Sandu, M. A., şi Lauer, R. S., Zh. Anal. Khim., **26**, 1971, p. 499.
3. Kobiakova, S. O., Savostina, V. M. şi Dobîcina, N. L Zh. Anal. Khim., **25**, 1970, p. 1348.
4. Kobiakova, S. O., Savostina, V. M. şi Peşkova, V. M Zh. Anal. Khim., **2⁰**, 1974, p. 300.
5. Mohamed, T. El-Ghamary şi Roland, W. F. Anal. Chem. **40**, 1968, p. 1986.
6. Dagnall, R. M., şi West, T. Talanta, 11, 1964, p. 1533.
7. Bailey, B. W., Dagnall, R. M. şi West, T. Talanta, **13**, 1966, p. 753.
8. Popa, Gr. şi Dumitrescu, N. Rev. Chim., **28**, nr. 4, 1977, p. 381.
9. Popa, Gr. şi Dumitrescu, N. Rev. Chim., **28**, nr. 5, 1977, p. 486.
10. Tananaiko, M. M., şi Bilenko, N. S., Zh. Anal. Khim, **30**, 1975, p. 689.

GHEORGHE ZUCHI

Studiul unor complecși ai ionului Cu^{2+} cu reactivi organofosfonici

D.C. 546.562:543.422.4

The compounding capacity of the esters α-ethylamino-o-hydroxibenzylphosphonic (EAHBF) and α-propylamino-o-hydroxibenzylphosphonic (PAHBF) with the ion Cu^{2+} in alcoholic solutions and alcohol-water mixture has been studied. The spectral IR and UV studies of the compounds formed confirm the existence of some differences in the vibration bands characteristic to the −NH− and −POH groups which can be involved in the compounding phenomenon. The thermogravimetric analysis presents horizontal levels at 460°−480°, accompanied by exothermic phenomena with maximums at 220°−260° and 400°. The study of the absorption spectra in visible confirms a combination ratio of 1:1, the instability constants being for the compound Cu^{+2}/EAHBF, $K_{inst.} = 5.20.10^{-7}$ and for the compound Cu^{+2}/PAHBF, $K_{inst.} = 7{,}37{,}10^{-7}$.

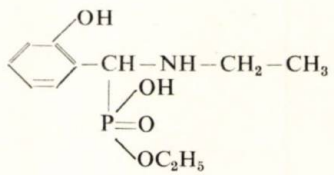
Asemănarea acizilor α-aminoalchilfosfonici cu acizii aminocarboxilici naturali a inițiat numeroase cercetări de o deosebită importanță, care au condus la sintetizarea unor valoroși derivați organofosfonici.

Sinteza acestor compuși a fost începută de Finkelstein [1] și continuată cu prepararea unor derivați ai acidului 2-aminoalchilfosfonic [2—3], compuși ce se pot forma și în regnul animal, prin reducerea fosfoetanolaminelor.

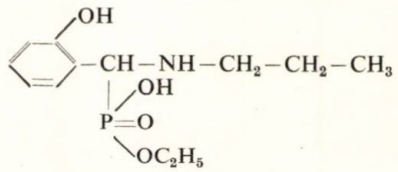
Importanța acestor compuși a crescut și mai mult după utilizarea lor ca agenți de complexare a unor cationi cu funcțiuni fiziologice marcante în organismul uman, sau care produc intoxicații [4].

Wozniak și colaboratorii sintetizînd compuși fosfonici cu structuri diferite, calculează și constantele de instabilitate ale unor complecși formați cu ionii metalici [5—7], probleme care au interesat și pe alți cercetători [8].

În cercetările efectuate de autor s-au luat în studiu doi reactivi, esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (EAHBF) și esterul monoetilic al acidului α-propilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (PAHBF):



EAHBF



PAHBF

care au fost sintetizați pornind de la salicilaldehidă [9], în scopul verificării, pe de o parte, a capacității lor de complexare cu diferiți ioni [10—11], iar pe de altă parte, al testării proprietăților farmacodinamice ale acestor derivați, care au o acțiune anticolinesterazică [12].

În această lucrare s-au efectuat studii spectrale în IR, UV, analiză termogravimetrică și s-au calculat constantele de instabilitate ale complecșilor cercetați.

Reactivi. Soluții de $(CH_3COO)_2$ $Cu.H_2O$ cu concentrații de 5.10^{-2} și 5.10^{-3} M în apă bidistilată și metanol de 80%. Soluții de reactivi EAHBF și PAHBF $2{,}5.10^{-3}$M, în apă bidistilată și metanol. Din aceste concentrații s-au făcut diluțiile necesare, iar complecșii s-au obținut în stare solidă prin concentrarea soluțiilor alcoolice.

Spectrele în IR

Spectrele în IR, efectuate la un spectrofotometru UR-10, prin metoda pastilării în KBr, au scos în evidență participarea la procesul de complexare a grupărilor —NH— și —P—OH din molecula liganduli organic. Aceste vibrații apar mult modificate în spectrele de absorbție, întrucît este influențat echilibrul amfionic al moleculei organice. Astfel, dispar benzile de vibrație atribuite grupării $—NH_2^+$ de la 2 700—2 550 cm^{-1} și de deformare de la 1 620 cm^{-1}, caracteristice structurii reactivului [13].

De asemenea, vibrațiile de valență de la 2 500—2 400 cm^{-1}, atribuite radicalului —P—OH, sînt mult aplatizate; celelalte benzi apar cu mici modificări față de acelea ale reactivului (fig. 1 a și 1 b).

Spectrele electronice

Studiul spectral în ultraviolet s-a efectuat la un spectrofotometru Spekord UV vis, cu înregistrare automată, soluțiile fiind preparate în metanol (martor metanol 80%, cuve de 1 cm).

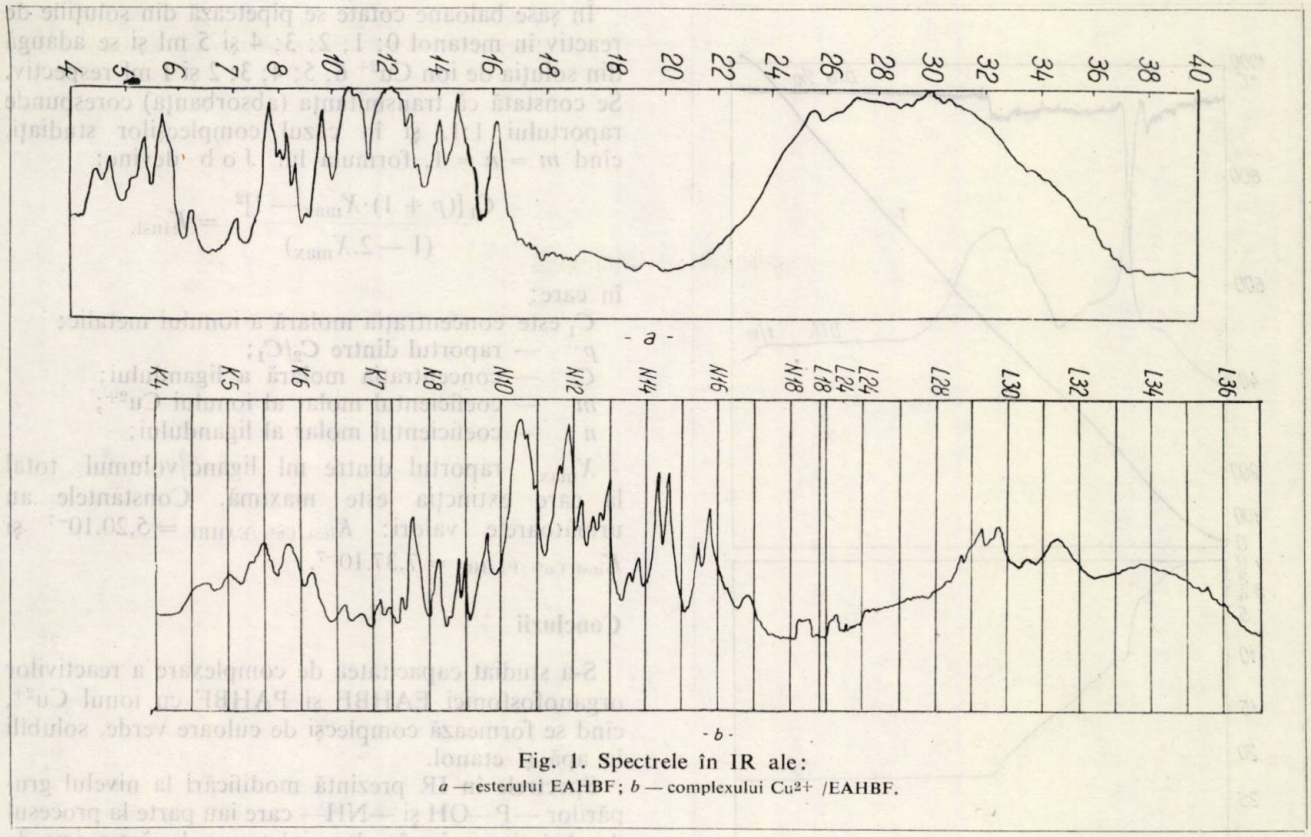


Fig. 1. Spectrele în IR ale:
a — esterului EAHBF; *b* — complexului Cu^{2+} /EAHBF.

Reactivii, în concentrație de $1{,}60.10^{-4}$ M, prezintă un maxim la 280 nm [14] iar în diluții mai mari (8.10^{-5} M), mai prezintă un maxim de absorbție la 208,3 nm și un umăr la 217,3 nm (curbele *A* și *B*, fig. 2). Acetatul cupric în concentrație de $6{,}25.10^{-5}$ M (metanol 80%) prezintă două maxime la 210 și 243,9 nm (curba *C*, fig. 2).

Complecșii ionului Cu^{2+} cu reactivii studiați prezintă două noi maxime de absorbție la 211,5 și 238 nm, aceea atribuită hidroxilului fenolic de la 280 nm rămînînd constantă (curbele *D* și *E*, fig. 2).

Analiza termogravimetrică

Comportarea termică a complecșilor a fost studiată prin efectuarea curbelor termogravimetrice (TG), derivatei acesteia (DTG) și a curbelor termodiferențiale (ATD), la un derivatograf Paulek, Erdey-Erdey, Budapesta. S-au utilizat creuzete de formă înaltă, lucrîndu-se în atmosferă de aer.

Din interpretarea acestora se constată că masa variază lent pînă la 160—180°C, după care urmează variații mai puternice pînă la 460°C. Acestea sînt urmate de un palier orizontal pînă la 1000°C. Transformările masei sînt însoțite de fenomene exoterme cu maxime la 220, 260 și 400°C (fig. 3).

Determinarea raportului de combinare și a constantelor de instabilitate

Pentru stabilirea acestui raport s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job, utilizîndu-se următoarele serii echimoleculare: pentru complexul Cu^{2+}/EAHBF $2{,}29.10^{-2}$ M, $1{,}52.10^{-2}$ M și $0{,}7625.10^{-2}$ M; pentru complexul Cu^{2+}/PAHBF $1{,}922.10^{-2}$ M, $1{,}74.10^{-2}$ M, $1{,}48.10^{-2}$ M, $1{,}28.10^{-2}$ M, $0{,}961.10^{-2}$ M și $0{,}64.10^{-2}$ M.

În baloane cotate se măsoară din soluțiile de reactiv volumele 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 ml, se adaugă din soluția de ion Cu^{2+} volume cuprinse între 0,5 și 0,1 ml și se completează cu metanol 95% pînă la 2 ml. Citirile s-au efectuat la 384,6 nm, folosind ca martor alcoolul metilic de 95% și cuve de 1 cm.

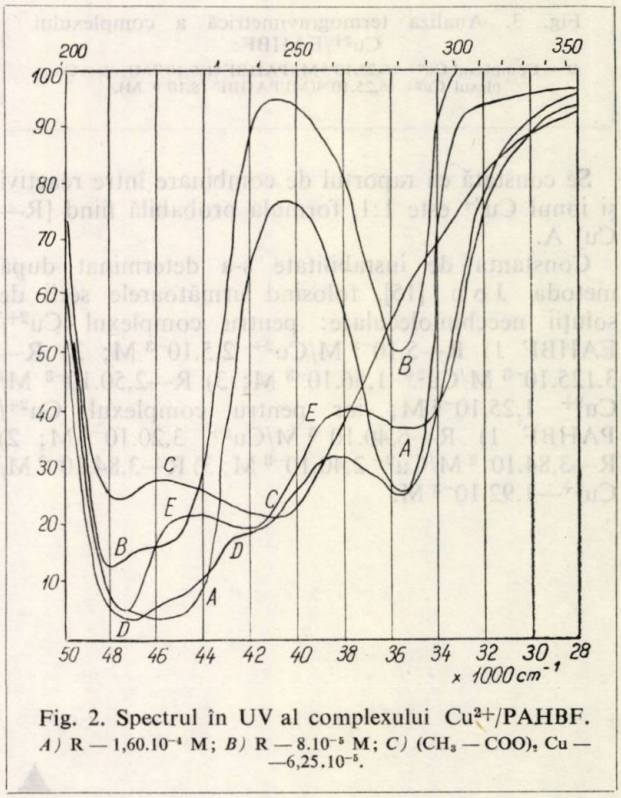


Fig. 2. Spectrul în UV al complexului Cu^{2+}/PAHBF.
A) R — $1{,}60.10^{-4}$ M; *B)* R — 8.10^{-5} M; *C)* $(CH_3 - COO)_2Cu$ — $6{,}25.10^{-5}$.

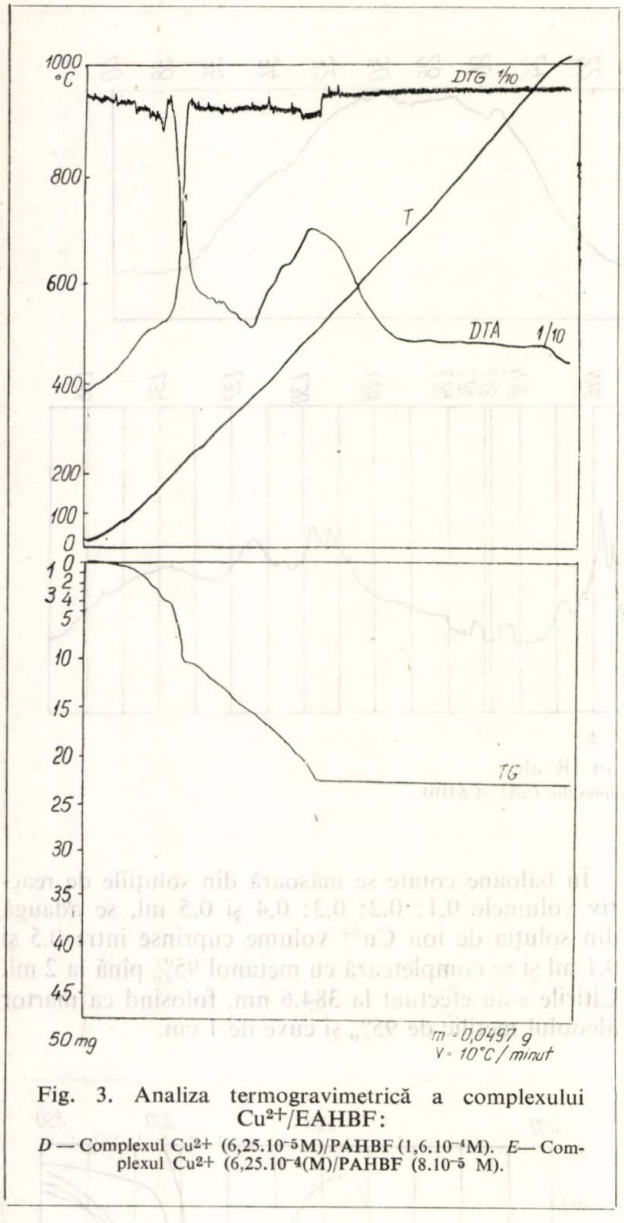


Fig. 3. Analiza termogravimetrică a complexului Cu^{2+}/EAHBF:

D — Complexul Cu^{2+} ($6{,}25.10^{-5}$M)/PAHBF ($1{,}6.10^{-4}$M). *E*— Complexul Cu^{2+} ($6{,}25.10^{-4}$(M)/PAHBF (8.10^{-5} M).

Se constată că raportul de combinare între reactivi şi ionul Cu^{2+} este 1:1, formula probabilă fiind [R—Cu] A.

Constanta de instabilitate s-a determinat după metoda J o b [15], folosind următoarele serii de soluţii neechimoleculare: pentru complexul Cu^{2+}/EAHBF 1) R—5.10^{-3} M/Cu^{2+} $2{,}5.10^{-3}$ M; 2) R—$3{,}125.10^{-3}$ M/Cu^{2+} $1{,}56.10^{-3}$ M; 3) R—$2{,}50.10^{-3}$ M/Cu^{2+} $1{,}25.10^{-3}$ M; iar pentru complexul Cu^{2+}/PAHBF 1) R—$6{,}40.10^{-3}$ M/Cu^{2+} $3{,}20.10^{-3}$ M; 2) R—$3{,}84.10^{-3}$ M/Cu^{2+} $2{,}40.10^{-3}$ M; 3) R—$3{,}84.10^{-3}$ M/Cu^{2+}—$1{,}92.10^{-3}$ M.

În şase baloane cotate se pipetează din soluţiile de reactiv în metanol 0; 1; 2; 3; 4 şi 5 ml şi se adaugă din soluţia de ion Cu^{2+} 6; 5; 4; 3; 2 şi 1 ml respectiv. Se constată că transmitanţa (absorbanţa) corespunde raportului 1:1, şi în cazul complecşilor studiaţi, cînd $m = n = 1$, formula lui J o b devine:

$$\frac{C_1[(p+1)\cdot X_{max} - 1]^2}{(1 - 2.X_{max})} = K_{inst.}$$

în care:

C_1 este concentraţia molară a ionului metalic;
p — raportul dintre C_2/C_1;
C_2 — concentraţia molară a ligandului;
m — coeficientul molar al ionului Cu^{2+};
n — coeficientul molar al ligandului;
X_{max} raportul dintre ml ligand/volumul total la care extincţia este maximă. Constantele au următoarele valori: $K_{inst.\ Cu^{2+}/EAHBF} = 5{,}20.10^{-7}$ şi $K_{inst.\ Cu^{2+}/PAHBF} = 7{,}37.10^{-7}$.

Concluzii

S-a studiat capacitatea de complexare a reactivilor organofosfonici EAHBF şi PAHBF cu ionul Cu^{2+}, cînd se formează complecşi de culoare verde, solubili în apă şi etanol.

Spectrele în IR prezintă modificări la nivelul grupărilor —P—OH şi —NH— care iau parte la procesul de chelatizare, iar în ultraviolet apar două maxime de absorbanţă la 211,5 şi 238 nm.

Analiza termogravimetrică arată o variaţie mai pronunţată pînă la 460—480°C, după care urmează un palier orizontal.

Raportul de combinare între liganzi şi ionul metalic este de 1:1, iar constantele de instabilitate sînt $5{,}20.10^{-7}$ pentru complexul Cu^{2+}/EAHBF şi $7{,}37.10^{-7}$ pentru complexul Cu^{2+}/PAHBF. Aceşti complecşi prezintă absorbanţe şi la 760 nm, la care se verifică legea Lambert-Beer.

Bibliografie

1. F i n k e l s t e i n, I. J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 2397.
2. K i t t r e d g e, J. S., şi H u g h e s, R. R. Biochemistry, **3**, 1964, p. 991.
3. K i t t r e d g e, J. S., I s b e l l, A. F., şi H u g h e s, R. R. Biochemistry, 6, 1967, p. 289.
4. Z u c h i, Gh., şi M o r a i t, Gh. Farmacia, **XXV**, nr. 1, 1977, p. 37.
5. W o z n i a k, M., N i c o l e, J., şi T r i d o t, G. Chim. Analyt. **52**, 1971, p. 542.
6. W o z n i a k, M., N i c o l e, J., şi T r i d o t, G. Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 3345.
7. W o z n i a k, M., N i c o l e, J., şi T r i d o t, G. Chim. Analyt. **54**, 1972, p. 147.
8. G i r o n - F o r e s t, G. Teză de doctorat, Lyon, 1970.
9. Z u c h i, Gh., şi M a v r o d i n, Al. Rev. Chim. **26**, nr. 12, 1975, p. 986.
10. M o r a i t, Gh., şi Z u c h i, Gh. Rev. Chim. **27**, nr. 3, 1976, p. 233.
11. Z u c h i, Gh. şi M o r a i t, Gh. Rev. Chim. **27**, nr. 5, 1976, p. 441.
12. C r i s t e a, E., M u r g u, L., C i c o t t i, A. şi Z u c h i, Gh. Farmacia, **25**, nr 4, 1977, p. 221.
13. Z u c h i, Gh. Rev. Chim., **28**, nr. 3, 1977, p. 290.
14. Z u c h i, Gh., şi M o r a i t, Gh. Rev. Chim. **28**, nr. 6, 1977, p. 571.
15. J o b, P. Ann. Chim. **9**, 1928, p. 113.

▲ ▲ ▲

VIORICA DEACONEASA

Aspecte privind posibilitatea determinării prin analiză gaz-cromatografică a unor medicamente

D.C. 615.7:543.544.25

The possibility to separate and determine 44 pharmaceutical compounds by gas chromatography is studied. The compounds are classified according to their chemical properties (basic, acid, neutral) and therapeutical effects. In the case of a complex mixture, the interferences that may occur for a single stationary phase are discussed. The method employs methyl silicone polymer SE −30 as stationary phase and flame ionisation detector, operated in programmed temperature regime. A sensitivity detection of about 10^{-7} g/compound (the minimum amount to be detected) is achieved.

Folosirea tot mai mare şi chiar abuzul de medicamente a dus în ultimii 10—15 ani la intensificarea preocupărilor analitice în vederea găsirii unor metode rapide, uşoare, simple, sensibile şi specifice pentru determinarea calitativă şi cantitativă atît a medicamentelor, cît şi a metaboliţilor.

Metodele cromatografice (cromatografia pe strat subţire, cromatografia pe coloană şi cromatografia în fază gazoasă), precum şi metodele spectrale sînt considerate cele mai adecvate tehnici de analiză a multor medicamente. Cromatografia de lichide de înaltă performanţă, utilizată în ultimul timp [1, 2], prezintă avantaje, comparativ cu celelalte metode cromatografice, dar este încă o metodă foarte costisitoare. Dintre tehnicile cromatografice, cea în fază gazoasă (GC) ocupă un loc însemnat, datorită avantajelor pe care le oferă.

În literatura de specialitate există foarte multe publicaţii care prezintă rezultatele obţinute prin aplicarea metodei GC la analiza unor probe de interes farmaceutic, medical sau toxicologic. Astfel, se pot cita diferitele monografii [3, 4, 5] unde se prezintă o mare varietate de compuşi şi metodele indicate de analiză. Se remarcă o mare varietate a condiţiilor de lucru folosite în cazul GC, care decurg atît din mărirea considerabilă a numărului de faze staţionare utilizate pentru separarea medicamentelor, cît şi din extinderea posibilităţilor de detecţie. Astfel, sînt citate 172 de faze staţionare [6], dintre care cea mai comună poate fi considerată SE-30, [7—11]. Alte faze staţionare mai des utilizate sînt cele din seria OV (OV-1, [12—13]; OV-17, [14]; OV—22, [12]; OV—225, [15]) sau Carbowax (Carbowax 600 şi Carbowax 20 M, [16]).

În ceea ce priveşte felul coloanelor cromatografice, se remarcă utilizarea atît a celor cu umplutură, de dimensiuni obişnuite, cît şi a celor capilare, confecţionate din metal sau din sticlă. O comparaţie între rezultatele obţinute pe coloane capilare şi cele cu umplutură, a fost făcută pentru cazul particular al analizei medicamentelor bazice, în lucrarea [12].

Cel mai utilizat sistem de detecţie se poate considera detectorul cu ionizare în flacără (FID) [12—16, 17]. Alte sisteme de detecţie utilizate, mai ales în ultimii ani, sînt detectorul cu captură de electroni (ECD), [18, 19] şi detectorul cu ionizare în flacără, sensibil la azot şi la fosfor (NPSD) [20—22]. Există lucrări ce prezintă comparativ sensibilităţile obţinute cu diferite sisteme de detecţie, în analiza GC a unor medicamente. Astfel, o comparaţie între ECD şi FID se găseşte menţionată într-o lucrare care tratează posibilitatea determinării medicamentelor fenotiazinice [24]. Din punctul de vedere al compuşilor de interes farmaceutic care au fost separaţi prin GC, în literatura de specialitate se găsesc menţionate diferite moduri de sistematizare (în funcţie de acţiunea farmaceutică, de structura chimică etc.).

Marea majoritate a lucrărilor prezintă, însă, determinări GC pe amestecuri relativ restrînse de medicamente. Astfel, într-una din lucrări [16], se studiază separarea pe mai multe faze staţionare a unui amestec format din 62 de compuşi înrudiţi ca acţiune, toţi fiind de tip bazic. Într-o altă lucrare [14], se studiază separarea GC a 24 de narcotice.

Interferenţele ce pot apărea la analiza, pe o singură fază staţionară, a unui amestec complex constituit din compuşi din diferite clase de produşi farmaceutici pot prezenta un mare interes. Astfel, se pot estima performanţele condiţiilor de lucru în vederea testării selectivităţii acestora pentru un număr mare de produşi, atît în analizele curente (controlul calităţii produselor), cît şi în cele ce se referă la determinări de interes medical (toxicologice). În ambele cazuri, problemele de separare la care ar trebui să răspundă GC se referă nu numai la rezoluţia optimă în ceea ce priveşte compuşii ca atare, dar şi a unor derivaţi ai lor: produşi de degradare (cazul controlului medicamentelor), metaboliţi (cazul analizelor toxicologice) [4, 23—26].

În această lucrare se studiază interferențele ce pot apărea în analiza unui amestec complex de medicamente de tip bazic (alcaloizi, fenotiazine, azepine), de tip acid (barbiturice) și de tip neutru (steroizi), în total 44 de compuși. Se utilizează o singură fază staționară (metilsilicon SE-30 polimer), iar ca sistem de detecție, FID. Informațiile obținute prin această metodă pot constitui un punct de plecare pentru determinări calitative și apoi cantitative, atît pentru probe necunoscute, cît și pentru probe de interes medical sau toxicologic. Impuritățile existente în produșii ca atare, ca și metaboliții prezenți în probe toxicologice nu au fost investigați în această lucrare.

Partea experimentală

Aparatura și condițiile de lucru

Lucrările au fost efectuate cu ajutorul unui cromatograf Carlo Erba 2400 T, dotat cu FID și sistem automat de programare a temperaturii, la care s-a conexat o coloană metalică, din oțel inoxidabil, de 1,5 m lungime și 5 mm diametru interior. Umplutura din coloană a fost constituită din metilsilicon SE-30 polimer (Carlo Erba), în proporție de 3%, depus pe Gaz Chrom P, 80—100 mesh (Carlo Erba). Coloana s-a condiționat înainte de operare la 290°C, timp de 48 ore, în curent de azot. Ea are un număr de circa 1 100 de talere teoretice.

Temperatura injectorului s-a stabilit la 280°C, iar în termostatul coloanei la 220°C, respectiv 275°C, pentru unele amestecuri (fig. 5,6) și programat pe domeniul 220—280°C, cu o viteză de programare de 3°/min, pentru celelalte amestecuri (fig. 1—4). Debitul gazului purtător s-a fixat la 63 ml/min, iar

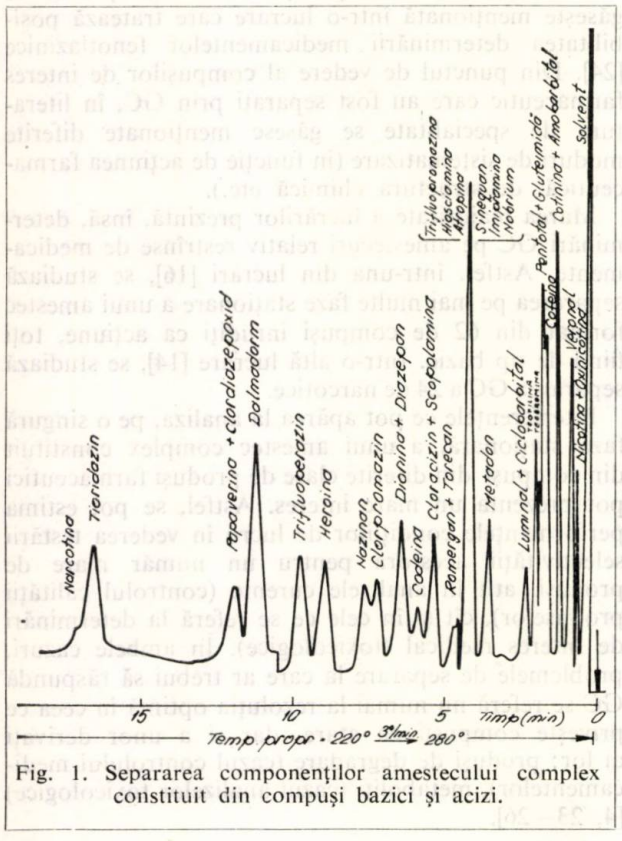


Fig. 1. Separarea componenților amestecului complex constituit din compuși bazici și acizi.

hidrogenul și aerul, necesare flăcării, s-au fixat la 44 ml/min, respectiv 400 ml/min. Compușii folosiți în acest studiu sînt cei menționați în tabelul 1. Ei au provenit de la diferite firme producătoare. Puritatea lor s-a verificat prin metodele curent utilizate în analiza medicamentelor, inclusiv cele cromatografice.

În vederea analizei GC, compușii au fost dizolvați în diferiți solvenți (tabelul 1), iar cantitatea probei analizate a fost de 5—10 μg/μl injectată în cromatograf cu o seringă Hamilton de 10 μl. Înregistrarea cromatogramei s-a realizat cu o viteză de mișcare a hîrtiei de 1 cm/min.

Interpretarea rezultatelor

Selectivitatea condițiilor de lucru folosite în vederea determinării celor 44 de compuși s-a urmărit după criteriile generale cunoscute:

a) pe clase de compuși cu proprietăți chimice asemănătoare (produși bazici, acizi, neutri);

b) pe clase de produși avînd proprietăți chimice diferite, dar acțiune terapeutică asemănătoare;

c) pe un amestec complex constituit din toți cei 44 de compuși.

Urmărind figura 1 se constată că există interferențe, atît în clase de produși — bazici sau acizi —, cît și în grupe din aceeași clasă. Numărul cel mai mare de compuși care interferă este de 6, conținînd componenți din cele trei grupe bazice.

În cromatograma din figura 1 nu apar următorii compuși: morfina, flufenazindecanoat, dicaliumclordiazepat. Aceștia nu pot fi analizați în condițiile de lucru menționate, fiind, probabil, reținuți foarte puternic de umplutura coloanei.

Se constată că eluția compușilor din coloana cromatografică se realizează sub forma unor picuri cromatografice simetrice, aspect la care contribuie atît faza staționară (SE—30, în proporție de 3%), cît și suportul utilizat (Gaz Chrom P), precum și condițiile de temperatură și de debit, în care s-a efectuat separarea.

În ceea ce privește ordinea de eluție a compușilor, se poate aprecia că aceasta are loc, în special, în funcție de temperaturile de fierbere, după cum se menționează și într-o lucrare dedicată analizei prin GC a produselor farmaceutice [4]. Totodată, nu este exclus, însă, și eventualul aport al centrilor activi ai suportului rămași neacoperiți de faza staționară.

Dacă se analizează separarea compușilor, pe grupe din aceeași clasă, situația se prezintă astfel:

Compușii bazici

a. *Alcaloizii* (fig. 2). În acest caz, există două interferențe, de maximum doi compuși, care nu pot fi separați, folosind chiar temperatura programată.

b. *Fenotiazinele* (fig. 3). Din 9 compuși introduși în amestec au fost eluați numai 8, existînd o singură suprapunere a doi componenți.

c. *Azepinele* (fig. 4). Analiza unui amestec de 8 compuși a condus la o cromatogramă cu 4 picuri cromatografice. Aceasta, deoarece nitrazepamul și dicaliumclordiazepatul nu se pot analiza în aceste condiții, iar nobrium, sinequan și imipramina se suprapun în același pic cromatografic.

Tabelul 1

COMPUȘII FARMACEUTICI INVESTIGAȚI PRIN METODA GC.

Clasa	Grupa	Denumirea compusului	Solventul
Compuși bazici	a. Alcaloizi	Cofeina	Cloroform
		Nicotina	Cloroform
		Cotinina	Cloroform
		Papaverina	Cloroform (alcool metilic)
		Narcotina	Alcool metilic
		Scopolamina	Alcool metilic (cloroform)
		Hiosciamina	Cloroform
		Atropina	Cloroform
		Codeina	Alcool metilic
		Dionina	Alcool metilic
		Teobromina	Alcool metilic
		Teofilina	Alcool metilic
		Morfina	Alcool metilic
	Derivați ai unor alcaloizi	Oxinicotina	Alcool metilic
		Heroina	Alcool metilic
	Produs de sinteză cu acțiune analogă cu alcaloizii	Metadon	Alcool metilic
	b. Fenotiazine	Romergan	Cloroform
		Nozinan	Alcool metilic
		Torecan	Alcool metilic
		Clorpromazin	Alcool metilic
		Cloracizin	Alcool metilic
		Trifluopromazin	Alcool metilic
		Trifluoperazin	Alcool metilic
		Tioridazin	Alcool metilic
		Flufenazin-decanoat	Alcool metilic
	c. Azepine	Diazepam	Alcool metilic
		Nitrazepam	Alcool metilic
		Dalmadorm	Alcool metilic
		Clordiazepoxid	Alcool metilic
		Sinequan	Alcool metilic
		Imipramina	Alcool metilic
		Nobrium	Alcool metilic
		Dicaliumclordiazepat	Alcool metilic
Compuși bazici	Barbiturice	Veronal	Alcool metilic
		Luminal	Alcool metilic
		Ciclobarbital	Alcool metilic
		Amobarbital sodic	Alcool metilic
		Pentotal sodic	Alcool metilic
	Compuși cu acțiune similară cu barbituricele	Meprobamat	Alcool metilic
		Gluteimidă	Alcool metilic
Compuși neutri	Steroizi	Acetoxiprogesterona	Alcool metilic
		Testosteron-fenilpropionat	Alcool metilic
		Linostrenol	Alcool metilic
		Oestradiol	Alcool metilic

Tabelul 2

REZULTATE PRIVIND SEPARĂRILE ȘI INTERFERENȚELE ÎN CAZUL PRODUȘILOR FARMACEUTICI STUDIAȚI (TABELUL 1)

Nr. în funcție de ordinea de eluție	Compuși ce interferă	Compuși ce se separă
	Alcaloizi	
1	Nicotina + oxinicotina	
2		Cotinina
3		Cofeina
4		Teobromina
5		Teofilina
6		Metadon
7	Atropina + hiosciamina	
8		Scopolamina
9		Codeina
10		Dionina
11		Heroina
12		Papaverina
13		Narcotina
	Fenotiazine	
1		Trifluopromazin
2	Romergan + torecan	
3		Cloracizin
4		Clorpromazin
5		Nozinan
6		Trifluoperazin
7		Tioridazin
	Azepine	
1	Imipramina + Nobrium + + Sinequan	
2		Diazepam
3		Dalmadorm
4		Clordiazepoxid
	Barbiturice	
1		Veronal
2		Amobarbital
3	Pentotal + gluteimidă	
4	Luminal + ciclobarbital	
	Steroizi	
1		Linostrenol
2		Oestradiol
3		Acetoxiprogesteronă
4		Testosteron-fenilpropionat

Compușii acizi

Barbituricele (fig. 5). Pentru amestecul constituit din 7 compuși, cromatograma evidențiază 4 picuri, aceasta deoarece 4 dintre ei se suprapun cîte doi, iar un compus nu este eluat (meprobamat). Amestecul s-a lucrat izoterm, la 220°C, dar, desigur, se poate și în regim programat (fig. 1).

Compușii neutri

Pentru a avea o vedere generală asupra celor trei clase de compuși farmaceutici, în afară de amestecul complex, cuprinzînd compuși bazici și acizi, s-a testat separarea unor produși neutri, și anume 4 steroizi.

Fig. 2. Separarea componenţilor amestecului de alcaloizi.

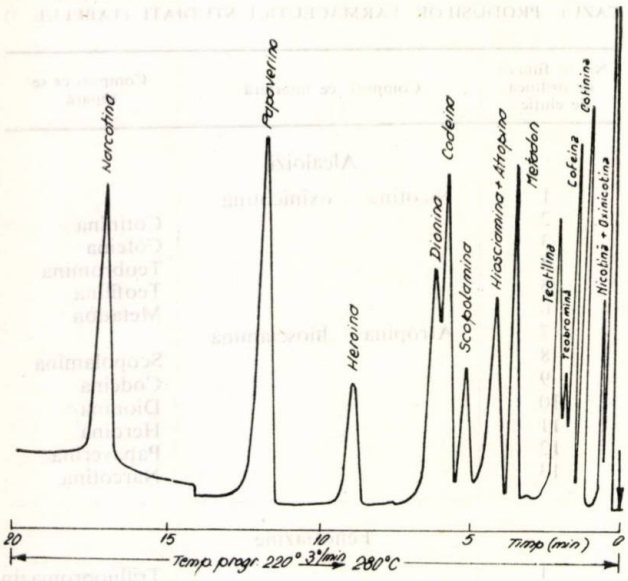


Fig. 3. Separarea compuşilor din amestecul de fenotiazine.

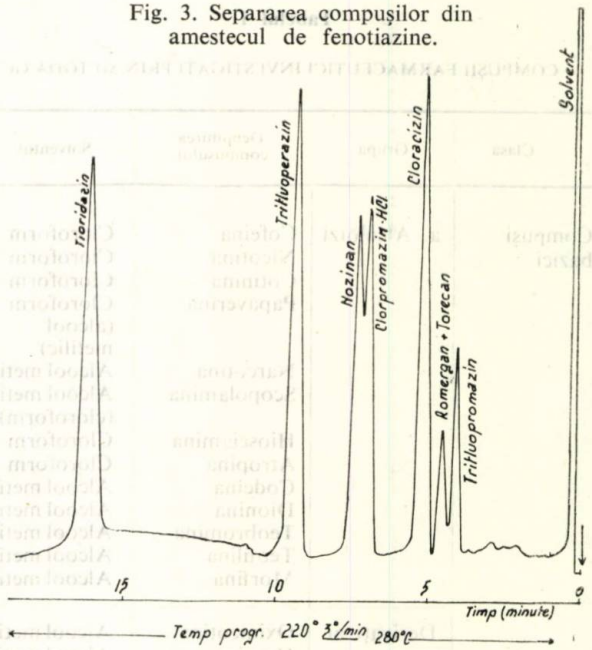
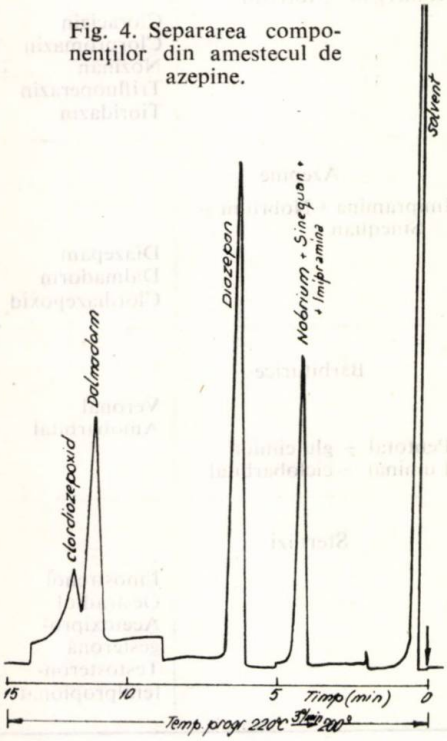


Fig. 4. Separarea componenţilor din amestecul de azepine.



◀ Fig. 5. Separarea compuşilor din amestecul de barbiturice.

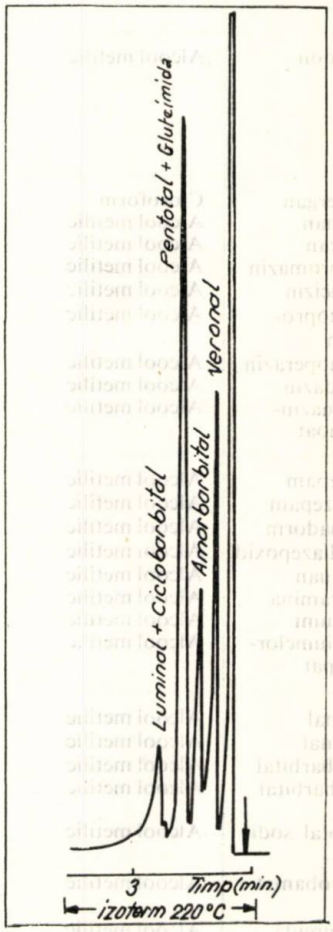
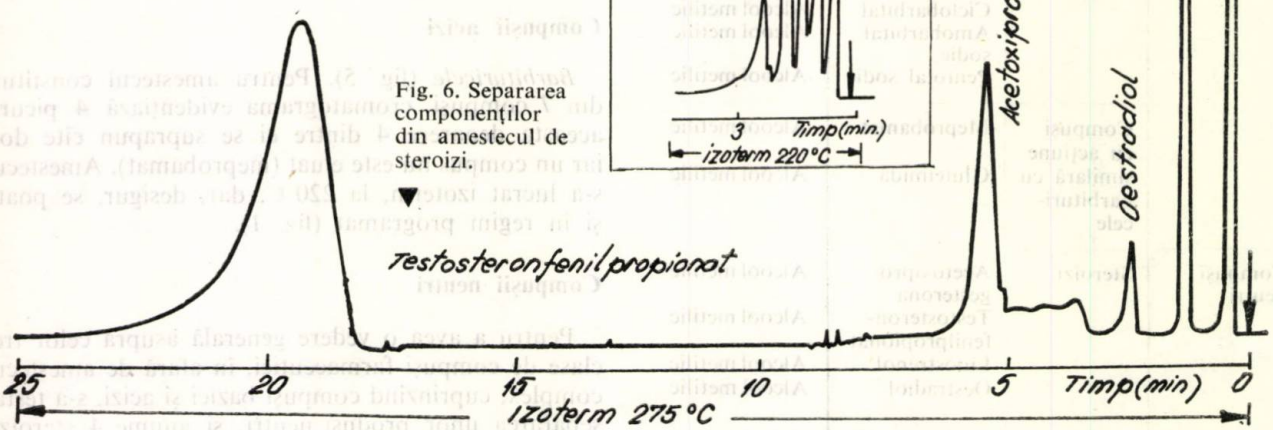


Fig. 6. Separarea componenţilor din amestecul de steroizi.



În figura 6 este ilustrată separarea acestor compuşi neutri, realizată în regim izoterm — la 275°C. În acest caz, temperatura mare în termostatul coloanei este necesară datorită valorilor mari ale temperaturilor de fierbere a steroizilor. În situaţia acestora nu se constată nici o interferenţă.

Urmărind în final separările acestor compuşi, atît pe grupe din aceeaşi clasă, cît şi în cazul amestecului complex, s-au evidenţiat, după cum s-a arătat, mai multe interferenţe. Acest aspect prezintă o deosebită importanţă, mai ales în cazul analizelor de probe necunoscute, indiferent de provenienţa lor. În această situaţie, un mare ajutor pentru analist îl constituie, în primul rînd, precizarea unor aspecte, cum ar fi: *a)* provenienţa probei şi scopul analizei; *b)* informaţii preliminare privind compoziţia şi structura chimică a compuşilor. În ceea ce priveşte primul aspect, el facilitează determinările şi interpretarea rezultatelor, deoarece poate oferi informaţii utile referitoare la identitatea componenţilor evidenţiaţi prin GC (impurităţi şi/sau metaboliţi, adaosuri etc.).

Informaţiile preliminare privind natura chimică a compuşilor sînt extrem de utile atît în ceea ce priveşte aplicarea anumitor condiţii de lucru, cît şi identitatea compuşilor. De altfel, este foarte dificil, şi practic aproape imposibil, de a preciza numai prin GC dacă compuşii separaţi sînt alcaloizi, fenotiazine, barbiturice etc. Chiar dacă s-ar lucra cu detectori specifici (ECD, NPSD), acest lucru nu ar rezolva practic problema, deoarece compuşii menţionaţi pot conţine şi halogen şi azot şi sulf etc. Desigur, o rezolvare eficientă a acestei probleme s-ar obţine prin cuplarea cromatografiei în fază gazoasă cu spectrometria de masă (MS) [27, 28], modalitate de lucru care, practic, nu poate fi generalizată în toate laboratoarele.

Folosirea condiţiilor de lucru menţionate în această lucrare oferă posibilitatea de a atinge capacitatea şi puterea maximă de operare atît a sistemului de detecţie, cît şi a fazei staţionare şi în plus prezintă marele avantaj al simplităţii şi economiei de substanţe şi materiale.

În acest scop trebuie să se ţină seamă, însă, de aspectele menţionate, pentru a face din GC o tehnică eficientă.

În tabelul 2 au fost sistematizate rezultatele obţinute în condiţiile de lucru experimentate în analiza celor 44 de compuşi farmaceutici menţionaţi în tabelul 1.

Referitor la sensibilitatea obţinută în condiţiile de lucru aplicate, aceasta a fost ca ordin de mărime de 1×10^{-7} g/compus.

Concluzii

Au fost sistematizate unele dintre interferenţele posibile în cazul analizei produşilor farmaceutici prin GC. Experimentările au dus la următoarele concluzii:

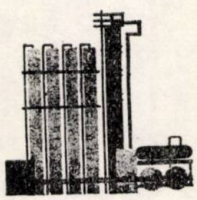
— folosind ca fază staţionară SE-30 depusă pe Gaz Chrom P şi ca sistem de detecţie FID, operînd în regim programat de temperatură, se poate determina satisfăcător majoritatea compuşilor, indiferent de clasa din care fac parte (bazici, acizi sau neutri);

— pentru identificarea compuşilor din probe necunoscute, se impune o serie de informaţii preliminare privind provenienţa probei şi/sau structura lor chimică;

— sensibilitatea la detecţie atinsă în condiţiile de lucru folosite a fost de aproximativ 10^{-7} g/compus.

Bibliografie

1. Adams, F. R., Schmidt, G. şi Slavin, W. Chromatography Newsletter **4**, 1, 1974.
2. Caude, M şi Le Xuan Phan. Chromatographya **9**, nr. 1, 1976, p. 20.
3. Kern, H., Schilling P. şi Muller, H. S. Gas Chromatographya Analysis of Pharmaceutycals and Drugs, Varian Aerograph, Walmut, Creek, California, 1968.
4. Gudzinowicz, B. J. Gas Chromatographye Analysis of Drugs and Pesticides, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
5. Huelleman, E. R., Coller, L. M., Show, J. C., Janicki, A. C., Almand, R. H., Mayer, S. E., Shroff, A. şi Vestano, F. Anal. Chem. **47**, nr. 5, 1975, p. 233R
6. Sunshine, I. Handbook of Analytical Toxicology. Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio, 1969.
7. Beckett, H. A., Tucker, T. S. şi Moffat, C. A. J. Pharm. Pharmacol. **19**, 1967, p. 273.
8. Beckett, H. A. şi Moffat, C. A. J. Pharm. Pharmacol., suppl. **20**, 1968, p. 486.
9. Kazyak, L. şi Permisohn, R. J. Forensic Sci. **15**, 1970, p. 346.
10. Finkle, S. B. Cherry, E. şi Taylor, M. D. J. Chromat. Sci. **9**, 1971, p. 393.
11. Street, V. H. J. Chromat. **29**, 1967, p. 68.
12. Caddy, B. Fish, F. şi Scoott, D. Chromatographia **6**, nr. 6, 1973, p. 25.
13. Jain, C. N., J. Chromat. **116**, 1976, p. 194.
14. Nakamura, R. G. şi E. Leong, Way. Anal. Chem. **47**, nr. 4, 1975, p. 775.
15. Mulle, J. S. J. Chromat. Sci. **12**, 1974, p. 245.
16. Moffat, C. A., Stead, H. A. şi Smalldon, W. K. J. Chromat. **90**, 1974, p. 19.
17. Steyn, M. J. şi Hund, L. K. H., J. Chromat. **107**, 1975, p. 196.
18. Blake, W. J., Hoffman, R., Norman, J. şi Ray, R. American Laboratory, mai, 1973, p. 63.
19. Stromberg, L. şi Machly, C· A. J. Chromat. **109**, 1975, p. 67.
20. Donike, M., Jaenicke, L., Stratmann, D. şi Hollman, W. J. Chromat. **52**, 1970, p. 237.
21. Goudil, H. J. şi Burnett, D., Clin. Chim. Acta. **43**, 1973, p. 423.
22. Dvorchik, H. B. J. Chromat. **105**, 1975, p. 4.
23. Gudzinowicz, J. B. J. Gas Chromat. **4**, 1966, p. 110.
24. Gudzinowicz, J. B., Martin, F. H. şi Driscoll, L. J. J. Gas Chromat. **2**, 1964, p. 265.
25. Gudzinowicz, J. B. şi Klark, J. S. J. Gas Chromat. **3**, 1965, p. 147.
26. Johnson, E. D., Rodriquez, F. C. şi Wade Schlamens J. Gas Chromat. **3**, 1965, p. 345.
27. Nan, H. şi Biemann K. Analyt. Lett. **6**, nr. 12, 1973, p. 1071.
28. Stillwell, H. R., şi Stillwell, S. W. J. Chromat. **126**, 1976, p .547.



MARIUS MUNTEANU

Dinamica transportoarelor vibratoare monomasice cu antrenare cinematică

D.C.621.869

The paper deals with the dynamics of kinematically driven monomassical vibrators grouped in two constructive versions: conveyers with the working element supported by elastic lamellar elements and conveyers with the working element supported by rigid hinged supports. A unique analysing method was employed, allowing a comparative study as well as the determination of the optimal operating conditions along with the corresponding occurence ranges of the controlled variables.

Transportoarele vibratoare monomasice cu antrenare cinematică sînt caracterizate prin aceea că un singur organ principal efectuează mișcarea vibratoare, iar antrenarea se face printr-un dispozitiv a cărui lege de mișcare este dată. Cele mai răspîndite transportoare de acest tip sînt construite în două variante principale: prima cuprinde transportoarele cu organul de lucru sprijinit pe elemente elastice lamelare (fig. 1), iar a doua, pe cele cu organul de lucru montat pe suporți rigizi articulați (fig. 2). La rîndul ei, fiecare variantă poate prezenta mai multe modalități de construcție, dintre care esențială din punctul de vedere al dinamicii acestor mașini este modul de cuplare între organul de lucru și mecanismul de antrenare. Astfel, se deosebesc cuplajul rigid și cuplajul nerigid, cu caracteristici elastice, de amortizare sau combinate.

În figura 1 este reprezentat schematic un transportor vibrator cu elemente elastice și cuplaj rigid. Organul de lucru (jgheabul vibrator) *1*, sprijinit pe elementele elastice lamelare 3, este antrenat de un motor electric *2*, printr-un mecanism bielă-manivelă.

În figura 2 este reprezentat schematic un transportor vibrator cu suporți articulați și cuplaj rigid. Elementele elastice lamelare au fost înlocuite cu suporții rigizi articulați 4. Un transportor cu cuplaj elastic și amortizare este prezentat în figura 5.

Acest tip de transportor, în variantele prezentate, precum și în alte variante posibile, ca de exemplu în funcție de modul și locul amplasării mecanismului de antrenare, sînt utilizate pentru transportul materialelor în cantități mari și mijlocii la distanțe lungi.

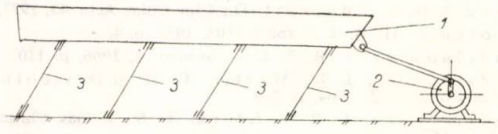


Fig. 1

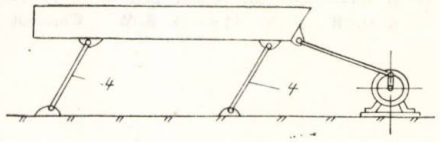


Fig. 2

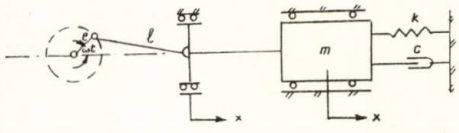


Fig. 3

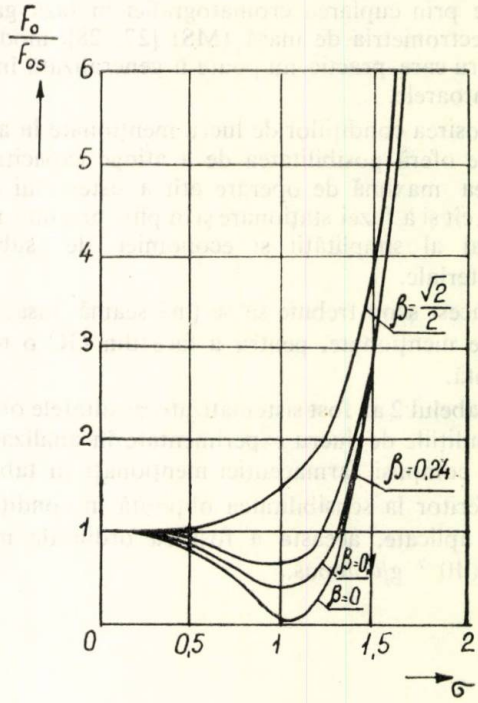


Fig. 4

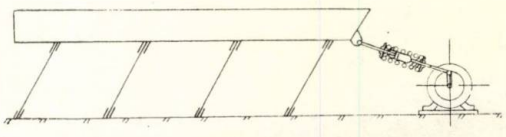


Fig. 5

În cele ce urmează se propun un mod unitar de analiză a dinamicii acestor maşini, precum şi un criteriu pe baza căruia să se determine domeniul de funcţionare optim.

I. Transportoare cu elemente elastice de susţinere

1. *Transportor cu cuplaj rigid*

Modelul de calcul al transportorului din figura 1, reprezentat în figura 3, constă dintr-un solid rigid de masă m cu un grad de libertate supus legăturii articulate rigide, cu dispozitivul bielă—manivelă, precum şi legăturii elastice cu amortizare. În figură s-a notat cu e, l — lungimea manivelei şi a bielei; k — constanta elastică echivalentă a arcurilor lamelare; c — constanta de amortizare a organului de lucru în mişcare.

Deoarece în practică $\frac{e}{l} \ll 1$ ecuaţia mişcării organului de lucru poate fi scrisă cu suficientă precizie astfel:

$$x = e \cdot \cos \omega t \tag{1}$$

unde ω este viteza unghiulară constantă a manivelei.

Ecuaţia diferenţială a mişcării este:

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F \tag{2}$$

unde F este forţa ce apare în articulaţia de legătură a bielei cu organul de lucru.

Înlocuind relaţia (1) şi derivatele ei în (2) rezultă:

$$F = F_0 \cos(\omega t + \Psi) \tag{3}$$

$$F_0 = F_{0s}\sqrt{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}\,; \quad \operatorname{tg}\Psi = \frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} \tag{4}$$

unde s-a notat:

$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ — pulsaţia proprie;

$\gamma = \frac{\omega}{\omega_0}$ — pulsaţia de antrenare adimensională; (5)

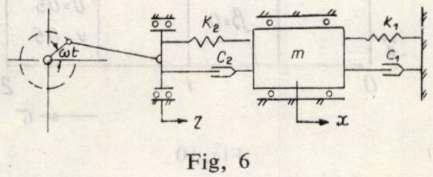
$F_{0s} = me\omega_0^2$ — valoarea statică a amplitudinii forţei F;

$\beta = \frac{2C}{2m\omega_0}$ — coeficientul de amortizare adimensional.

Diagrama de variaţie a raportului F_0/F_{0s} pentru diferite valori ale coeficientului β este reprezentată în figura 4, unde în locul variabilei γ s-a introdus o nouă variabilă, definită astfel:

$$\sigma = \begin{cases} \gamma \text{ pentru } 0 \leqslant \gamma < 1 \\ 2 - \frac{1}{\gamma} \text{ pentru } 1 \leqslant \gamma < \infty \end{cases} \tag{5'}$$

Deoarece variabila γ poate lua valori de-a lungul întregii semiaxe pozitive, este dificilă o astfel de reprezentare. Prin introducerea noii variabile semiaxa pozitivă infinită este înlocuită cu segmentul finit, pe care este definită noua variabilă $0 \leqslant \sigma \leqslant 2$.



Fig, 6

Amplitudinea forţei va avea un minim:

$$F_{0\,\min} = 2F_{0s}\beta\sqrt{1-\beta}$$

pentru frecvenţa de rezonanţă:

$$\gamma_r = \sqrt{1-2\beta^2}$$

care reprezintă frecvenţa optimă pentru acest transportor.

Trebuie remarcat faptul că forţa necesară pornirii egală cu F este mult mai mare decît valoarea staţionară a amplitudinii forţei.

Lucrul mecanic efectuat de forţa de antrenare într-un ciclu de oscilaţie denumit şi *caracteristica energetică a maşinii* este:

$$\mathfrak{L} = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} F\dot{x}\,dt = \pi e^2 c\omega \tag{6}$$

Variaţia lucrului mecanic în raport cu ω este liniară.

Pentru frecvenţa de rezonanţă:

$$\mathfrak{L}_r = 2\pi m e^2\omega_0^2\beta\sqrt{1-2\beta^2} \tag{7}$$

Puterea medie dezvoltată este:

$$N_m = \frac{\omega\alpha}{2\pi} = \frac{1}{2}e^2c\omega^2 \tag{8}$$

iar pentru frecvenţa de rezonanţă:

$$N_{mr} = me^2\omega_0^4\beta^2(1-2\beta^2)$$

2. *Transportor cu cuplaj elastic şi amortizare*

Un astfel de transportor este reprezentat schematic în figura 5. Legătura între dispozitivul de antrenare şi organul de lucru se face prin intermediul unui arc şi al unui amortizor, legate în paralel. Modelul de calcul al acestui transportor este reprezentat în figura 6. Prin k_1 şi c_1 s-au notat constanta elastică a elementelor de susţinere şi, respectiv, constanta de amortizare a organului de lucru în mişcare. Prin k_2 şi c_2 s-au notat constantele elastică şi de amortizare ale cuplajului. Prin x şi z s-au notat deplasările absolute ale organului şi, respectiv, ale butonului de cuplare a bielei.

Ecuaţia diferenţială a mişcării este:

$$m\ddot{x} + c_1\dot{x} + c_2(\dot{x} - \dot{z}) + k_1x + k_2(x - z) = 0 \tag{9}$$

Ţinînd seamă că ecuaţia mecanismului de antrenare este:

$$z = e\cos\omega t \tag{10}$$

ecuaţia (9) se poate scrie:

$$m\ddot{x} + (c_1 + c_2)\dot{x} + (k_1 + k_2)x = e(k_1\cos\omega t - c_2\omega\sin\omega t)$$

sau:

$$\ddot{x} + 2n\dot{x} + \omega_0^2 x = P\cos(\omega t + \theta) \tag{11}$$

unde s-a notat:

$$n = \frac{c_1 + c_2}{2m}\,; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m}} \tag{12}$$

$$P = \frac{e}{m}\sqrt{k_2^2 + c_2^2\omega^2}\,; \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{c_2\omega}{k_2} \tag{13}$$

Introducînd notaţiile adimensionale:

$$\beta = \frac{c_1 + c_2}{2m\omega_0}\,; \quad \gamma = \frac{\omega}{\omega_0}\,; \quad \xi_t = \frac{x}{e}\,; \quad \tau = \omega_0 t \tag{14}$$

şi parametrii adimensionali specifici, denumiţi coeficienţi de cuplare:

$$u = \frac{k_2}{k_1 + k_2}\,; \quad v = \frac{c_2}{c_1 + c_2} \tag{15}$$

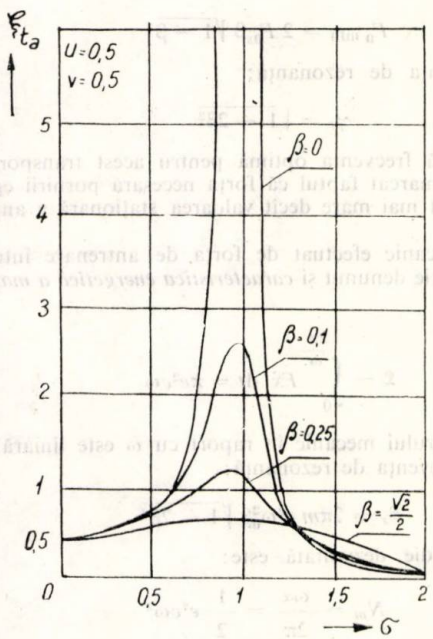


Fig. 7

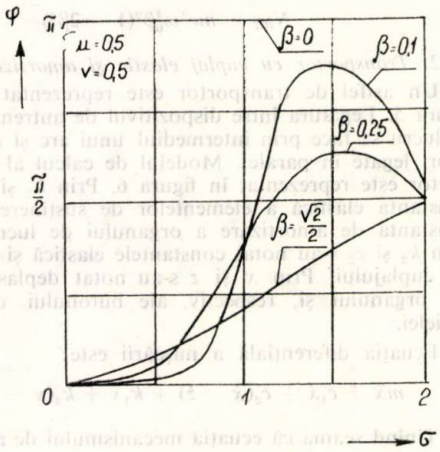


Fig. 8

ecuația (11) și expresiile (13) iau forma:

$$\ddot{\xi}_t + 2\beta\dot{\xi}_t + \xi_t = p\cos(\gamma\tau + \theta) \tag{16}$$

$$p = \sqrt{u^2 + 4\nu^2\beta^2\gamma^2}\,; \qquad \operatorname{tg}\theta = \frac{2\nu\beta\gamma}{u} \tag{17}$$

Mișcarea absolută a organului de lucru al mașinii este caracterizată de patru parametri adimensionali γ, β, u și ν. Soluția staționară a ecuației (16) este:

$$\xi_t = \xi_{ta}\cos(\gamma\tau - \varphi) \tag{18}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} \xi_t &= \sqrt{\frac{u^2 + 4\nu^2\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi &= \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2\nu\beta\gamma}{u} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Amplitudinea adimensională ξ_{ta} caracterizează transmisibilitatea mișcării de la dispozitivul de antrenare la organul de lucru condus și se numește *factor de transmisibilitate*.

După forma ecuației diferențiale (11) sau (16) se observă că mișcarea sistemului vibrator acționat cinematic este guvernat de o ecuație diferențială identică cu cea a mișcării sistemului acționat de o forță perturbatoare armonică, însă cu faza inițială în general diferită de zero. Din relațiile (17) și (19) rezultă că unghiul φ poate lua valori între limitele $-\frac{\pi}{2} \leqslant \varphi \leqslant \pi$, pe cînd unghiul θ poate atinge valoarea $\frac{\pi}{2}$ doar în cazul-limită.

În figura 7 sînt reprezentate curbele de variație a factorului de transmisibilitate $\xi_{ta}(\sigma)$ pentru cazul particular $u = 0{,}5$ și $\nu = 0{,}5$. Curbele de variație corespunzătoare ale defazajului φ sînt reprezentate în figura 8. Curbele ξ_{ta} prezintă maxime în dreptul frecvențelor de rezonanță $\gamma_r = \sqrt{1-2\beta}$ pentru $\gamma < \frac{\sqrt{2}}{2}\beta$. Ele conțin de asemenea cîte un punct în care se intersectează toate curbele, aflat în domeniul postrezonant ($\gamma > \gamma_r$). Acest punct nu depinde de β. În domeniul anterezonant ($\gamma < \gamma_r$) factorul de transmisibilitate are o variație crescătoare asimptotică cu valoarea-limită $\xi_{ta}(0) = u$.

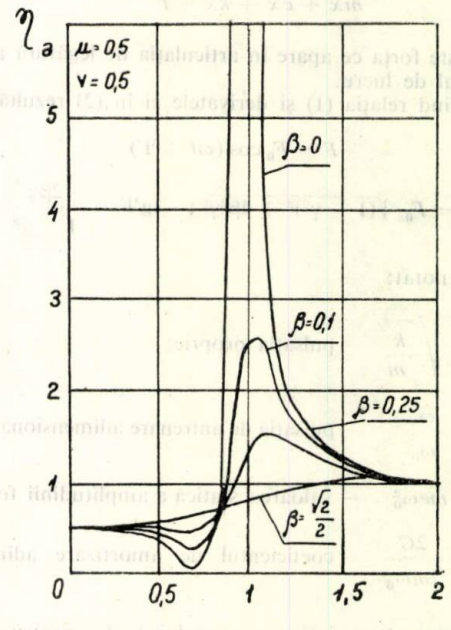


Fig. 9

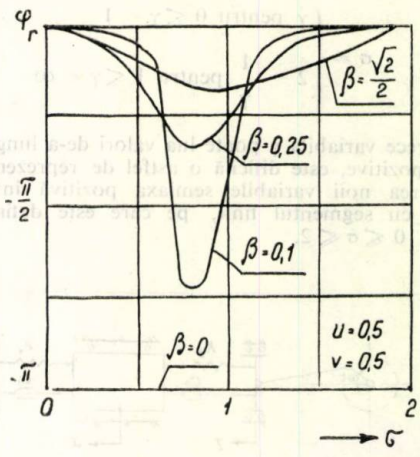


Fig. 10

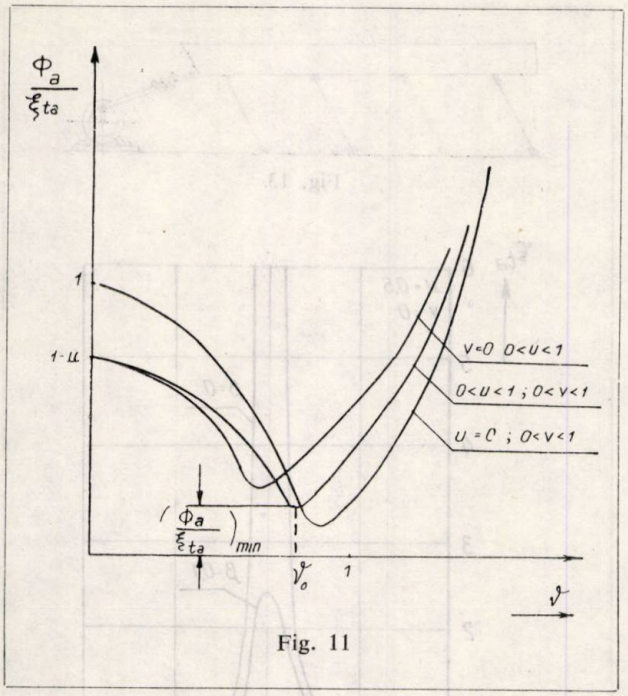


Fig. 11

Pentru a analiza mişcarea relativă a organului de lucru în raport cu butonul de cuplare a bielei, se introduce coordonata mişcării relative:

$$y = x - z \tag{20}$$

Substituind (20) în ecuaţia (9) şi utilizînd relaţia (10) se obţine:

$$\ddot{y} + 2n\dot{y} + \omega_o^2 y = Q\cos(\omega t + \varkappa) \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} Q &= \frac{e}{m}\sqrt{(k_1 - m\omega^2)^2 + c_1^2\omega^2} \\ \operatorname{tg}\varkappa &= \frac{c_1\omega}{c_1 - m\omega^2} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Introducînd variabila adimensională:

$$\eta = y/e \tag{23}$$

şi ţinînd seama de notaţiile (12) şi (15) se obţine:

$$\ddot{\eta} + 2\beta\dot{\eta} + \eta = q\cos(\gamma\tau + \varkappa) \tag{25}$$

$$\left.\begin{aligned} q &= \sqrt{(1 - u - \gamma^2)^2 + 4(1 - v)^2\beta^2\gamma^2} \\ \operatorname{tg}\varkappa &= \frac{2(1 - v)\beta\gamma}{1 - u - \gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Soluţia staţionară a ecuaţiei diferenţiale este:

$$\eta = \eta_a\cos(\gamma t - \varphi_r) \tag{26}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} \eta_a &= \sqrt{\frac{(1 - u - \gamma^2)^2 + 4(1 - v)^2\beta^2\gamma^2}{(1 - \gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi_r &= \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1 - \gamma^2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2(1 - v)\beta\gamma}{1 - u - \gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Curbele de variaţie a amplitudinii adimensionale $\eta_a(\sigma)$ şi a unghiului de defazaj relativ φ_r sînt reprezentate în figurile 9 şi 10. Aceste curbe prezintă un minim în domeniul anterezonant.

Pentru a stabili regimul de funcţionare optim este necesară determinarea forţei de antrenare ce acţionează asupra organului de lucru prin intermediul cuplajului. Forţa de antrenare este:

$$F = yk_1 + \dot{y}c_1 \tag{28}$$

Ţinînd seama de relaţiile (23) şi (27) rezultă:

$$F = e\eta_a[k_2\cos(\gamma\tau - \varphi_r) - \omega c_2\sin(\gamma\tau - \varphi_r)]$$

După transformări elementare, forţa de antrenare poate fi pusă sub forma:

$$F = F_a\cos(\gamma\tau - \varphi_r + \theta) \tag{29}$$

unde:

$$F_a = F_{as}\sqrt{\frac{[(1 - u - \gamma^2)^2 + 4(1 - v)^2\beta^2\gamma^2][u^2 + 4v^2\beta^2\gamma^2)}{(1 - \gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{30}$$

$F_{as} = me\omega_o^2$ fiind forţa statică echivalentă, iar φ_r şi θ sînt date de relaţiile (17) şi (27).

Notînd unghiul de defazaj cu:

$$\Psi = \theta - \varphi_r \tag{31}$$

se obţine:

$$\Psi = \operatorname{arctg}\frac{2v\beta\gamma}{u} + \operatorname{arctg}\frac{2(1 - v)\beta\gamma}{1 - u - \gamma^2} - \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1 - \gamma^2} \tag{32}$$

Natura variaţiei amplitudinii admiensionale $\Phi_a = \frac{F_a}{F_{as}}$ depinde de raportul în care se găsesc coeficienţii u şi v. Pentru a stabili pulsaţia optimă de antrenare din punctul de vedere al dinamicii maşinii, se formează raportul:

$$\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}} = \sqrt{(1 - u - \gamma^2)^2 + 4(1 - v)^2\beta^2\gamma^2} \tag{33}$$

Condiţia de extremum:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\gamma}\left(\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}}\right) = 0$$

duce la o valoare a pulsaţiei adimensionale pentru care raportul dintre amplitudine şi forţa de antrenare devine minim, adică condiţia de funcţionare cea mai avantajoasă. Se obţine:

$$\gamma_0 = \sqrt{1 - u - 2(1 - v)^2\beta^2} \tag{34}$$

Alura curbei de variaţie a funcţiei (33) este reprezentată în figura 11. Valoarea γ_0 se află în domeniul anterezonant şi scade odată cu creşterea valorii minime, cînd $v \to 0$.

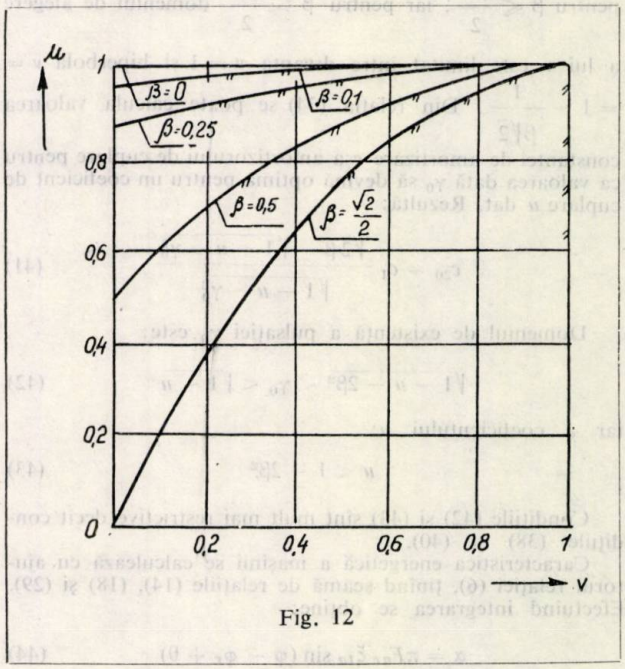


Fig. 12

Condiția de existență a relației (33) este:

$$1 - u - 2\beta^2(1 - v)^2 > 0 \tag{35}$$

limitată de condițiile evidente:

$$u < 1; \quad v < 1 \tag{36}$$

În figura 12 sînt reprezentate domeniile de existență ale parametrilor u și v funcție de β. Domeniile închise sînt mărginite de arcele de parabolă și dreptele $u = 0$ și $v = 1$, fără a include punctele de pe curbe și drepte.

Astfel fiind dat constructiv unul dintre coeficienții de cuplare, de exemplu v, se poate alege orice valoare a lui u aflată pe ordonata dusă din punctul v de pe abscisă pînă la intersecția cu arcul de curbă corespunzător valorii date. Adesea, valoarea pulsației de antrenare este impusă din motive tehnologice. Regimul de mișcare a materialului pe organul de lucru (mișcare de alunecare, mișcare cu salturi succesive cu sau fără alunecări intermediare etc.) depinde în esență de raportul accelerațiilor $\Gamma = a\omega^2/g$, denumit coeficient caracteristic al mașinii. Limitele între care se alege acest raport pentru diferite regimuri de mișcare stabile în operațiile de transport și cernere sînt calculate ca, de exemplu, în lucrările [1], [2], [3]. Pentru un coeficient Γ dat se calculează ω și, respectiv, γ_0.

Din relația (34) se poate calcula, de exemplu, valoarea constantei elastice k_2 a arcului de cuplare pentru ca valoarea dată să devină optimă pentru un coeficient de cuplare v dat. Rezultă astfel raportul optim:

$$\frac{k_{20}}{k_1} = \frac{1 - 2\beta^2(1 - v)^2 - \gamma_0^2}{2\beta^2(1 - v)^2 + \gamma_0^2} \tag{37}$$

Condiția ca acest raport să fie pozitiv este:

$$\gamma_0 < \sqrt{1 - 2\beta^2(1 - v)^2} \tag{38}$$

cu condiția suplimentară de existență:

$$1 - 2\beta^2(1 - v)^2 > 0 \tag{39}$$

Ultima condiție se reduce la:

$$v > 1 - \frac{1}{\beta\sqrt{2}} \tag{40}$$

În concluzie, pentru a se obține o constantă elastică optimă k_{20} a arcului de cuplare în funcție de constanta arcurilor lamelare k_1, trebuie ca valoarea pulsației γ_0 să se găsească în domeniul limitat de inegalitatea (38). Inegalitatea (40) este îndeplinită pentru orice v în intervalul (0,1) pentru $\beta \leqslant \frac{\sqrt{2}}{2}$, iar pentru $\beta > \frac{\sqrt{2}}{2}$ domeniul de alegere a lui v este limitat între dreapta $v = 1$ și hiperbola $v = 1 - \frac{1}{\beta\sqrt{2}}$. Din relația (34) se poate calcula valoarea constantei de amortizare c a amortizorului de cuplare pentru ca valoarea dată γ_0 să devină optimă pentru un coeficient de cuplare u dat. Rezultă:

$$c_{20} = c_1 \frac{\sqrt{2}\beta - \sqrt{1 - u - \gamma_0^2}}{\sqrt{1 - u - \gamma_0^2}} \tag{41}$$

Domeniul de existență a pulsației γ_0 este:

$$\sqrt{1 - u - 2\beta^2} < \gamma_0 < \sqrt{1 - u} \tag{42}$$

iar a coeficientului u:

$$u < 1 - 2\beta^2 \tag{43}$$

Condițiile (42) și (43) sînt mult mai restrictive decît condițiile (38) și (40).

Caracteristica energetică a mașinii se calculează cu ajutorul relației (6), ținînd seamă de relațiile (14), (18) și (29). Efectuînd integrarea se obține:

$$\alpha = \pi F_{ae}\,\xi_{ta} \sin(\varphi - \varphi_r + \theta) \tag{44}$$

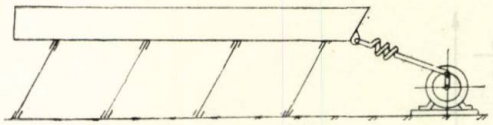


Fig. 13

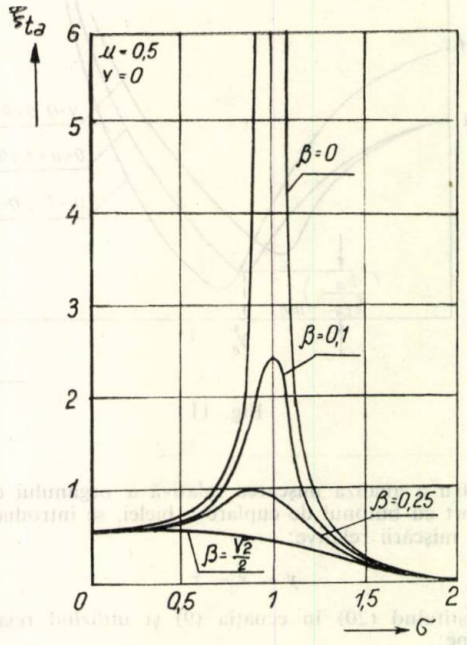


Fig. 14

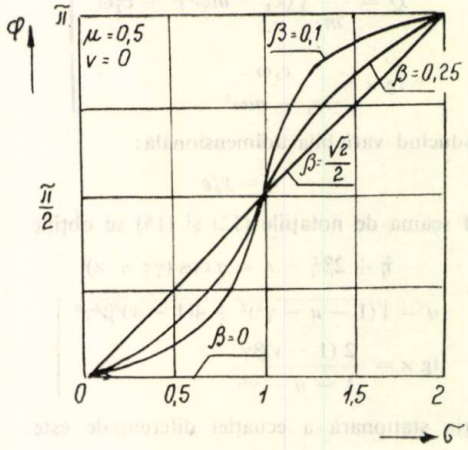


Fig. 15

Dacă substituim în această relație expresiile (17), (19), (27) și (30) se obține:

$$\mathfrak{L} = 2\pi m e^2 \omega_0^2 \frac{(1 - v)(u^2 + v^2\beta^2\gamma^2)\beta\gamma}{(1 - \gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{45}$$

Alura curbei de variație a lucrului mecanic este similară cu cea a transmisibilității. Pentru $\gamma = 0$, $\mathfrak{L} = 0$, pentru $\gamma \to \infty$, $\mathfrak{L} \to 0$, iar pentru pulsația de rezonanță $\gamma_0 = \sqrt{1 - 2\beta^2}$, $\mathfrak{L}$ va avea valoarea maximă. O valoare maximă aproximativă pentru $\beta < 0{,}2$ se obține înlocuind $\gamma = 1$:

$$\mathfrak{L}_m = \pi m e^2 \omega_0^2 \frac{(1 - v)(u^2 + 4v^2\beta^2)}{2\beta}$$

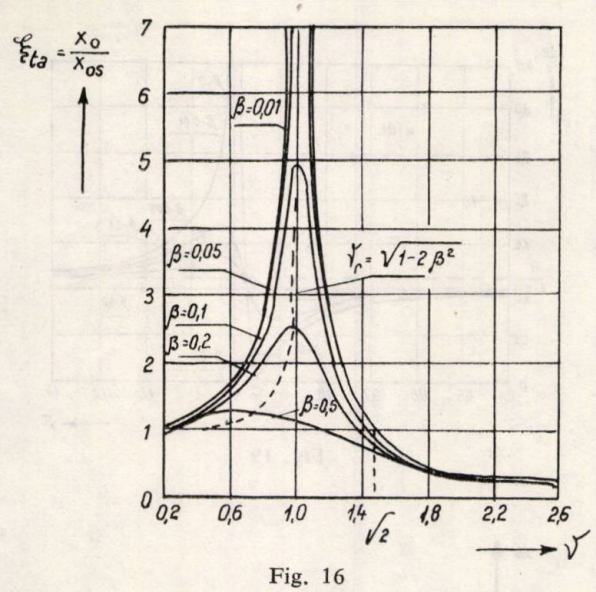


Fig. 16

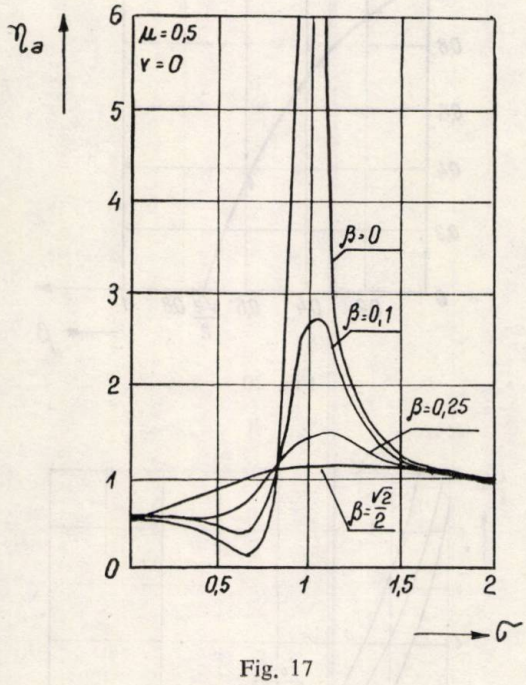


Fig. 17

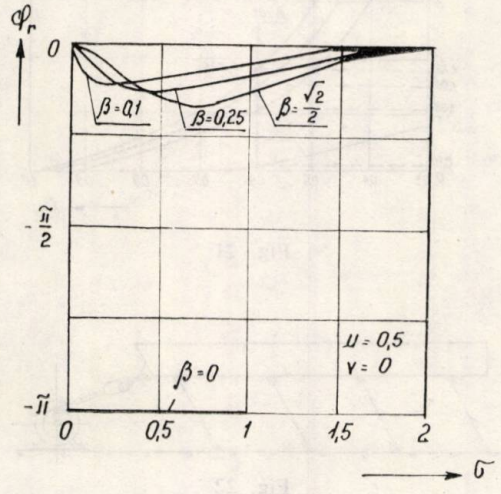


Fig 18

Puterea medie conform relației (8) este:

$$N = \pi m e^2 \omega_0^3 \gamma \frac{(1-\nu)(u^2 + 4\nu^2\beta^2\gamma^2)\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}$$

3. *Transportor cu cuplaj elastic*

Din punct de vedere al modului de calcul acest transportor este un caz particular al transportorului precedent. O reprezentare schematică este dată în figura 13. Este una dintre cele mai răspîndite mașini din această clasă.

Ecuațiile diferențiale și notațiile (9—18) se păstrează, cu înlocuirea $c_2 = 0$ adică $\nu = 0$. Rezultă:

$$\beta = \frac{c_1}{2m\omega_0}; \quad p = u; \quad \theta = 0 \tag{47}$$

Celelalte notații se păstrează.

Factorul de transmisibilitate ξ_{ta} și unghiul de defazaj φ sînt:

$$\left.\begin{aligned} \xi_{ta} &= \frac{u}{\sqrt{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi &= \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

În figura 14 sînt reprezentate curbele de variație a factorului ξ_{ta} pentru cazul particular $u = 0{,}5$, $\nu = 0$. Curbele de variație a unghiului φ sînt reprezentate în figura 15. Alura curbelor de variație este identică cu cea a curbelor oscilatorului liniar asupra căruia acționează o forță perturbatoare armonică. Amplitudinea mișcării ia valori începînd cu valoarea statică $x_{os} = eu$, pentru $\gamma = 0$, apoi prezintă un maxim pentru frecvența de rezonanță, după care scade repede sub valoarea statică în domeniul postrezonant și tinde asimptotic spre zero. Accelerația adimensională ia valori începînd de la zero pînă la valoarea maximă în domeniul anterezonant, și care tinde spre valoarea u în domeniul postrezonant. Din acest motiv regimul de funcționare poate fi ales și în domeniul postrezonant.

Formînd raportul:

$$\xi_{da} = \frac{x_0}{x_{0s}} = \frac{1}{\sqrt{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{49}$$

ξ_{da} se numește *factor de amplificare* sau *factor dinamic de răspuns*. Funcția $\xi_{da}(\gamma)$ este reprezentată în figura 16 și nu depinde de u. Curbele din figura 14 se obțin din cele din figura 16 prin multiplicare cu u. Pentru pulsația de rezonanță:

$$\gamma_r = \sqrt{1-2\beta^2} \tag{50}$$

se obține valoarea maximă a factorului de amplificare.

Pentru $\gamma > \sqrt{2-4\beta^2}$ adică pentru $\gamma > \sqrt{2}$ cînd $\beta = 0$, factorul de amplificare devine $\xi_{da} < 1$. Pentru $\nu = 0$, din relațiile (27) se obține amplitudinea adimensională relativă η_a și unghiul de defazaj φ_r:

$$\left.\begin{aligned} \eta_a &= \sqrt{\frac{(1-u-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi_r &= \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-u-\gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Curbele de variație a acestor funcții sînt reprezentate în figurile 17 și 18.

Alura acestor curbe este identică cu cele similare ale transportorului precedent. Faptul că amplitudinile adimensionale prezintă valori subunitare cu puncte de minim în zona postrezonantă sugerează posibilitatea unui domeniu optim de funcționare în această zonă. Pentru $\nu = 0$ expresiile (30) și (32) devin:

$$F_a = F_{as} \cdot u \sqrt{\frac{(1-u-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{52}$$

$$\Psi = -\varphi_r = \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-u-\gamma^2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} \tag{53}$$

Expresia (52) se poate pune sub forma:

$$\frac{F_a}{F_s} = \frac{1}{1-u}\sqrt{\frac{(1-u-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \qquad (54)$$

unde:

$$F_s = u(1-u)F_{as} = euk_1$$

este valoarea statică a amplitudinii forței F_a.

Diagrama de variație a raportului (54), pentru cazul $u = 0{,}1$, este reprezentată în figura 19. Indiferent de valoarea coeficientului β, toate curbele trec printr-un punct fix de ordonată $\frac{1}{1-u}$ și abscisă $\gamma < 1$. În zona de anterezonanță curbele tind asimptotic către dreapta $\frac{F_a}{F_s} = 1$, iar în zona de postrezonanță către dreapta $\frac{F_a}{F_s} = \frac{1}{1-u}$ Pentru $\beta < \frac{\sqrt{2}}{2}$ curbele prezintă minime cu valori $\frac{F_a}{F_s} < 1$ în domeniul postanterezonant și maxime cu valori $\frac{F_a}{F_s} > \frac{1}{1-u}$ în domeniul postrezonant. Pentru $\beta = 0$ forța se anulează pentru:

$$\gamma_1 = \sqrt{1-u} \qquad (55)$$

Pentru $v = 0$ raportul (33) devine:

$$\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}} = \sqrt{1-u-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \qquad (56)$$

iar valoarea optimă (34):

$$\gamma_0 = \sqrt{1-u-2\beta^2} \qquad (57)$$

cu condiția de existență:

$$1 - 2\beta^2 - u > 0 \qquad (58)$$

Diagrama de variație a raportului (56) este reprezentată în figura 11. Din domeniul de existență (58) mărginit superior de parabola din figura 20, se observă că posibilitatea de alegere a parametrului u scade odată cu creșterea valorii coeficientului β, fiind limitat de valoarea $\beta = \frac{\sqrt{2}}{2}$. Pentru valoarea γ_0 impusă din motive tehnologice raportul optim al constantelor elastice, conform relației (37), este:

$$\frac{k_{20}}{k_1} = \frac{1-2\beta^2-\gamma_0^2}{2\beta^2+\gamma_0^2} \qquad (59)$$

Curbele de variație a raportului optim sînt reprezentate în figura 21.

Raportul optim căutat este dat de valoarea coordonatei rezultate din intersecția curbei corespunzătoare unei valori β date și verticala dusă din punctul de abscisă dată γ_0. În figura 21 este exemplificat cazul $\gamma_0 = 0{,}6$.

Caracteristica energetică a mașinii, conform relației (45), este:

$$\mathfrak{L} = 2\pi me^2\omega^2 \frac{u^2\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \qquad (60)$$

iar pentru $\gamma = 1$:

$$\mathfrak{L}_m = \pi me^2\omega_0^2 \frac{u^2}{2\beta}$$

Puterea medie conform relației (46) este:

$$N = \pi me^2\omega_0^3\gamma \frac{u^2\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \qquad (61)$$

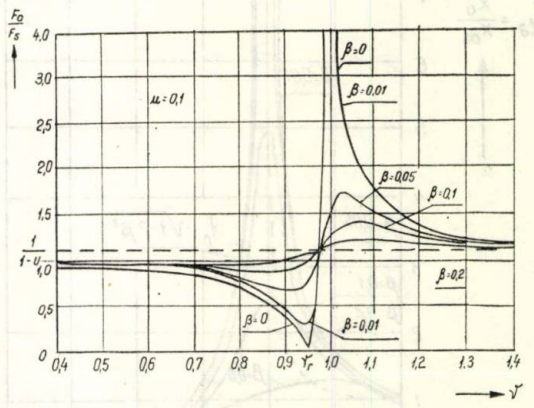


Fig. 19

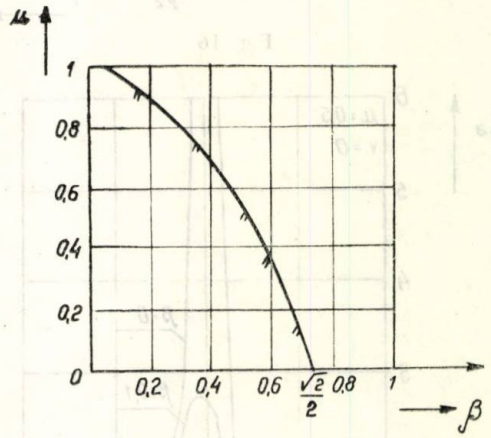


Fig. 20

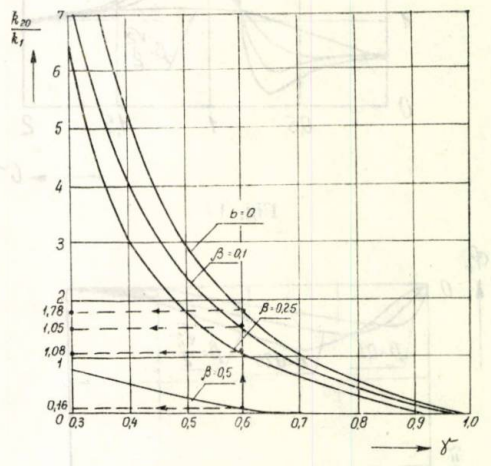


Fig. 21

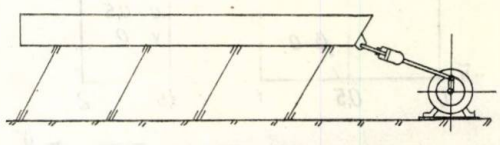


Fig. 22

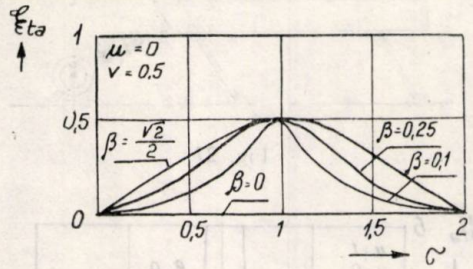


Fig. 23

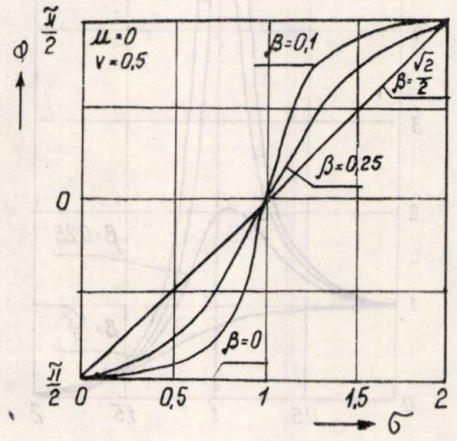


Fig. 24

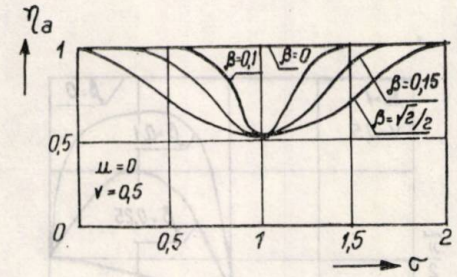


Fig. 25

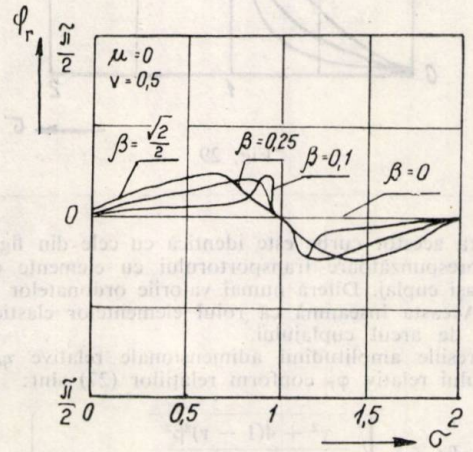


Fig. 26

iar pentru $\gamma = 1$:

$$N_m = \pi m e^2 \omega_0^3 \frac{u^2}{4\beta}$$

4. *Transportor cu cuplaj amortizor*

Acest transportor este prezentat schematic în figura 22 şi constituie un alt caz particular al transportorului de la punctul 1.2 pentru valoarea $k = 0$ adică $u = 0$. Înlocuind aceste valori în toate relaţiile de calcul stabilite pentru cazul general se obţin relaţiile similare pentru acest caz. Notaţiile (12), (14), (15) şi (17) se păstrează cu excepţia:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{m}}; \quad u = 0; \quad \theta = \frac{\pi}{2} \tag{62}$$

Factorul de transmisibilitate ξ_{ta} şi unghiul de defazaj φ sînt

$$\left.\begin{aligned} \xi_{ta} &= \frac{2\nu\beta\gamma}{\sqrt{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi &= \operatorname{arc\,tg} \frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \frac{\pi}{2} \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Curbele de variaţie a amplitudinii adimensionale ξ_{ta} şi unghiului de defazaj φ pentru cazul particular $\nu = 0$ sînt reprezentate în figurile 23 şi 24.

Indiferent de valoarea coeficientului de amortizare $\beta > 0$, curbele de variaţie a transmisibilităţii prezintă o valoare maximă egală ca mărime cu ν pentru pulsaţia $\gamma = 1$. În domeniul de postrezonanţă factorul de transmisibilitate tinde asimptotic spre zero. Acceleraţia prezintă aceeaşi valoare maximă, după care creşte destul de repede spre valori foarte mari în domeniul postrezonant.

Expresiile amplitudinii adimensionale relative η_a şi a defazajului relativ φ_r conform relaţiilor (27) sînt:

$$\left.\begin{aligned} \eta_a &= \sqrt{\frac{(1-\gamma^2)^2 + 4(1-\nu)^2\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi_r &= \operatorname{arctg} \frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arctg} \frac{2(1-\nu)\beta\gamma}{1-\gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Curbele de variaţie a amplitudinii adimensionale η_a şi a unghiului de defazaj relativ φ_r sînt reprezentate în figurile 25 şi 26.

Curbele η_a sînt simetrice cu ξ_{ta} în raport cu dreapta verticală la distanţa 1 de origine, astfel că atît în domeniul anterezonant, cît şi în cel postrezonant valorile relative depăşesc valorile absolute în proporţiile din figură, cu excepţia punctului $\gamma = 1$ unde coincid. Cu cît aceste depăşiri sînt mai mari cu atît disiparea de energie este mai mare iar regimul de funcţionare mai neeconomic. Vitezele şi acceleraţiile prezintă creşteri continue cu valori minime pentru $\gamma = 1$ şi cu variaţie rapidă în domeniul postrezonant.

Pentru $u = 0$ expresiile (30), (32) şi raportul (33) devin:

$$F_a = 2F_{as}\nu\beta\gamma \sqrt{\frac{(1-\gamma^2)^2 + 4(1-\nu)^2\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{65}$$

$$\Psi = \operatorname{arctg} \frac{2(1-\nu)\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arctg} \frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} + \pi \tag{66}$$

$$\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}} = \sqrt{(1-\gamma^2)^2 + 4(1-\nu)^2\beta^2\gamma^2} \tag{67}$$

Diagrama de variaţie a raportului (67) este reprezentată în figura 11. Pulsaţia corespunzătoare valorii minime este foarte apropiată de $\gamma = 1$ ce corespunde valorii ξ_{ta} maxime respectiv η_a minime. Valoarea optimală a pulsaţiei de antrenare conform relaţiei (34) este:

$$\gamma_0 = \sqrt{1 - 2(1-\nu)^2\beta^2} \tag{68}$$

cu condiţia de existenţă (40).

Pentru valoarea γ_0 impusă din motive tehnologice raportul optimal al constantelor de amortizare conform relației (41) este:

$$c_{20} = c_2 \frac{\sqrt{2}\beta - \sqrt{1-\gamma_0^6}}{\sqrt{1-\gamma_0^2}} \tag{69}$$

pentru care γ_0 trebuie să se afle în domeniul:

$$\sqrt{1-2\beta^2} < \gamma_0 < 1 \tag{70}$$

Odată cu scăderea valorii coeficientului β, domeniul (70) se îngustează tinzînd spre valoarea $\gamma_0 = 1$.

Caracteristica energetică a mașinii conform relației (45) este

$$\mathfrak{L} = 8\pi m e^2 \omega_0^2 \frac{\beta^3\gamma^3\nu^2(1-\nu)}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{71}$$

iar pentru $\gamma = 1$

$$\mathfrak{L}_m = 2\pi m e^2 \omega_0^2 \beta\gamma\nu^2(1-\nu)$$

Puterea medie conform relației (46) este

$$N = 4\pi m e^2 \omega_0^3 \frac{\beta^3\gamma^4\nu^2(1-\nu)}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{72}$$

iar pentru $\gamma = 1$

$$N_m = \pi m e^2 \omega_0^3 \beta\nu(1-\nu)$$

II. Transportoare cu suporți rigizi articulați

1. *Transportor cu cuplaj rigid*

Calculul transportorului cu cuplaj rigid reprezentat în figura 2 se face pe baza modelului reprezentat în figura 3 cu particularitatea că rigiditatea elastică după direcția de mișcare este nulă adică $k = 0$. Ecuațiile de mișcare a mecanismului de antrenare și organului de lucru coincid fiind date de relația (1). Din ecuația diferențială (2) pentru $k = 0$ rezultă:

$$F = F_0 \cos(\omega t - \Psi) \tag{73}$$

$$F_0 = me\omega\sqrt{\omega^2 + 4n^2}\,; \quad \operatorname{tg}\Psi = \frac{2n}{\omega} \tag{74}$$

unde $n = \dfrac{c}{2m}$

Amplitudinea forței F_0 are o variație parabolică în raport cu pulsația de antrenare ω.

Lucrul mecanic și puterea medie dezvoltate, sînt date de relațiile (6) și (8).

2. *Transportor cu cuplaj elastic și amortizare*

Pentru acest transportor reprezentat schematic în figura 27 se păstrează modelul de calcul din figura 6 cu ecuațiile și relațiile deduse la punctul 1.2, însă particularizate pentru $k_1 = 0$ adică $u = 1$.

Notațiile (12), (13), (14) și (17) se păstrează cu excepția

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_2}{m}}\,; \quad u = 1; \quad p = \sqrt{1 + 4\nu^2\beta^2\gamma^2}\,; \quad \operatorname{tg}\theta = 2\nu\beta\gamma \tag{75}$$

Factorul de transmisibilitate și unghiul de defazaj sînt:

$$\left.\begin{aligned} \xi_{ta} &= \sqrt{\frac{1 + 4\nu^2\beta^2\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi &= \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arctg} 2\nu\beta\gamma \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Curbele de variație a funcțiilor ξ_{ta} și φ pentru cazul particular $\nu = 0{,}5$ sînt reprezentate în figurile 28 și 29.

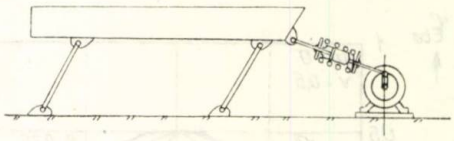


Fig. 27

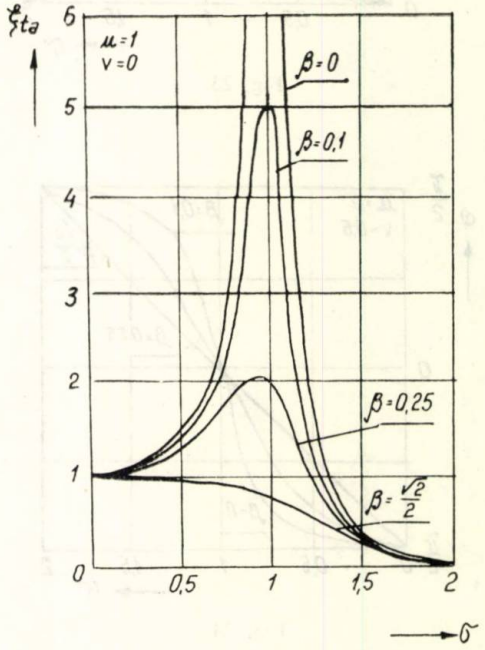


Fig. 28

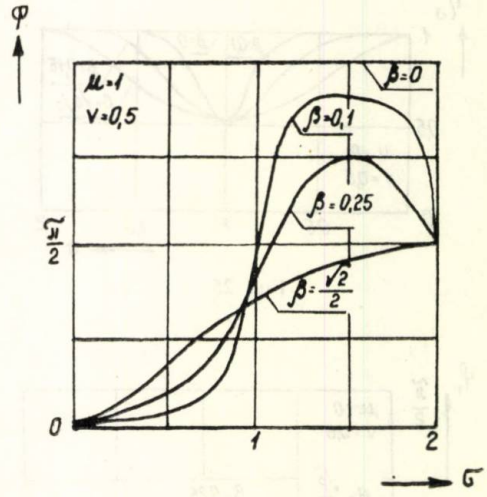


Fig. 29

Alura acestor curbe este identică cu cele din figurile 7 și 8 corespunzătoare transportorului cu elemente elastice cu același cuplaj. Diferă numai valorile ordonatelor funcție de β. Aceasta înseamnă că rolul elementelor elastice este preluat de arcul cuplajului.

Expresiile amplitudinii adimensionale relative η_a și a defazajului relativ φ_r conform relațiilor (27) sînt:

$$\left.\begin{aligned} \eta_a &= \gamma\sqrt{\frac{\gamma^2 + 4(1-\nu)^2\beta^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \\ \varphi_r &= \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} + \operatorname{arc\,tg}\frac{2(1-\nu)\beta}{\gamma} \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

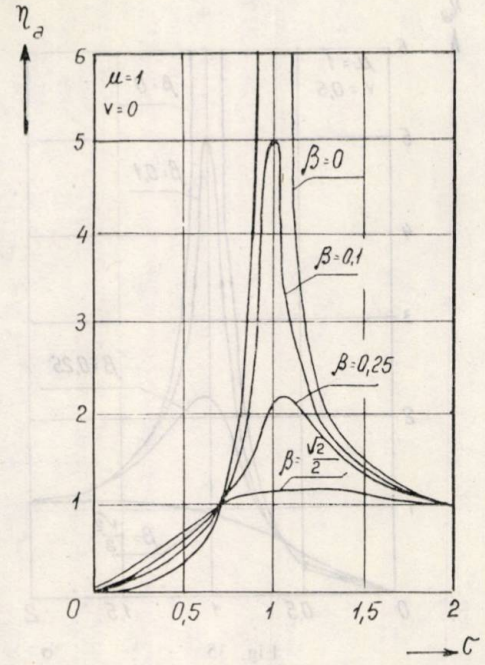


Fig. 30

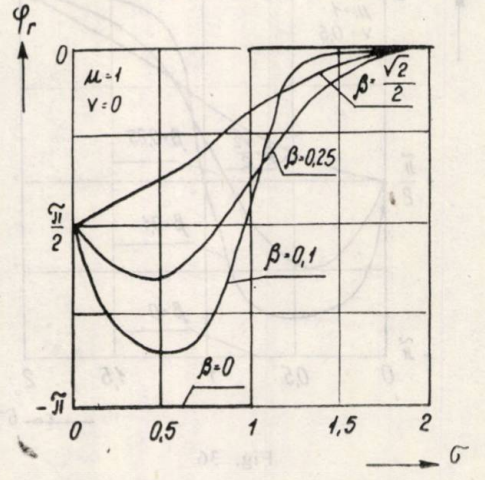


Fig. 31

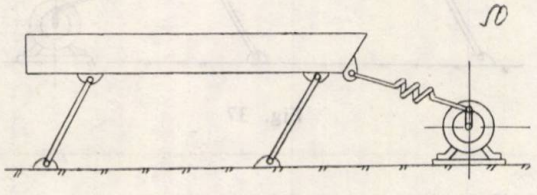


Fig. 32

Curbele de variaţie a funcţiilor η_a şi φ_r sînt reprezentate în figurile 30 şi 31. Diferenţa calitativă între curbele din figura 30 şi cele din figura 9 corespunzătoare transportorului similar cu elemente elastice constă în aceea că acesta din urmă prezintă un minim în domeniul anterezonant. Prezenţa valorilor minime creează posibilitatea unei determinări optimale a regimului de funcţionare.

Pentru $u = 1$ expresiile (30), (32) şi raportul (33) iau forma:

$$F_a = F_{as}\gamma \sqrt{\frac{\gamma^2 + 4(1-\nu)^2(1+\nu^2\beta^2\gamma^2)\beta^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{78}$$

$$\Psi = \operatorname{arctg} 2\nu\beta\gamma - \operatorname{arctg}\frac{2(1-\nu)\beta}{\gamma} - \operatorname{arctg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} \tag{79}$$

$$\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}} = \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4(1-\nu)^2\beta^2} \tag{80}$$

Curba de variaţie a raportului (80) este monoton crescătoare. Deoarece nu prezintă o valoare minimă, nu poate fi aleasă o pulsaţie de antrenare optimală. Regimul de lucru convenabil este în domeniul anterezonant sau în domeniul de rezonanţă pentru amortizări mari ($\beta > 0{,}2$).

Caracteristica energetică a maşinii conform relaţiei (45) este:

$$\mathfrak{L} = 2\pi m e^2\omega_0^2 \frac{(1-\nu)(1+4\nu^2\beta^2\gamma^2)\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{81}$$

Puterea medie conform relaţiei (46) este:

$$N = \pi m e^2\omega_0^3\gamma \frac{(1-\nu)(1+4\nu^2\beta^2\gamma^2)\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{82}$$

1.3 *Transportor cu cuplaj elastic*

Transportorul reprezentat în figura 32 se încadrează în cazul particular pentru care $k_1 = 0$ şi $c_2 = 0$ adică $u = 1$ şi $\nu = 0$.

Din notaţiile (12), (13), (14) şi (17) se modifică următoarele:

$$n = \frac{c_1}{2m}\ ;\quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k_2}{m}}\ ;\quad \beta = \frac{c_1}{2m\omega_0} \tag{83}$$

$$P = \frac{e}{m}k_2;\qquad p = 1\qquad \theta = 0$$

Factorul de transmisibilitate ξ_{ta} şi unghiul de defazaj φ sînt:

$$\xi_{ta} = \frac{1}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}$$
$$\varphi = \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} \tag{84}$$

Curbele de variaţie a funcţiilor η_a şi φ_r sînt reprezentate în figurile 33 şi 34.

Alura acestor curbe este identică cu cele din figurile 14 şi 15 corespunzătoare transportorului cu elemente elastice şi cuplaj elastic. Expresiile amplitudinii relative adimensionale η_a şi a defazajului relativ φ_r sînt:

$$\left.\begin{aligned}\eta_a &= \gamma\sqrt{\frac{\gamma^2 + 4\beta^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}}\\ \varphi_r &= \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} + \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta}{\gamma}\end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Curbele de variaţie a funcţiilor η_a şi φ_r sînt reprezentate în figurile 35 şi 36. Între aceste curbe şi cele din figurile 17 şi 18 există deosebirea calitativă că acestea din urmă prezintă un minim în domeniul anterezonant.

Expresiile amplitudinii şi defazajului forţei sînt:

$$F_a = F_{as}\gamma\sqrt{\frac{\gamma^2 + 4\beta^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2}} \tag{86}$$

$$\Psi = -\varphi_r = -\operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta\gamma}{1-\gamma^2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2\beta}{\gamma} \tag{87}$$

Raportul (33) devine:

$$\frac{\Phi_a}{\xi_{ta}} = \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4\beta^2} \tag{88}$$

Nici în acest caz nu poate fi aleasă o pulsație de antrenare deoarece raportul (88) are o variație monoton crescătoare. Regimul de lucru se recomandă a fi ales în domeniul anterezonant sau în domeniul de rezonanță pentru $\beta > 0{,}2$.

Caracteristica energetică a mașinii este:

$$\mathfrak{L} = 2\pi m e^2 \omega_0^3 \frac{\beta\gamma}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{89}$$

iar puterea medie:

$$N = \pi m e^2 \omega_0^3 \frac{\beta\gamma^2}{(1-\gamma^2)^2 + 4\beta^2\gamma^2} \tag{90}$$

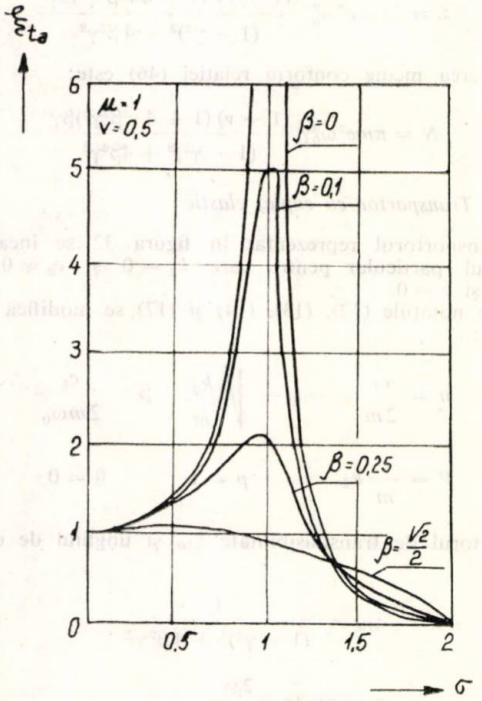


Fig. 33

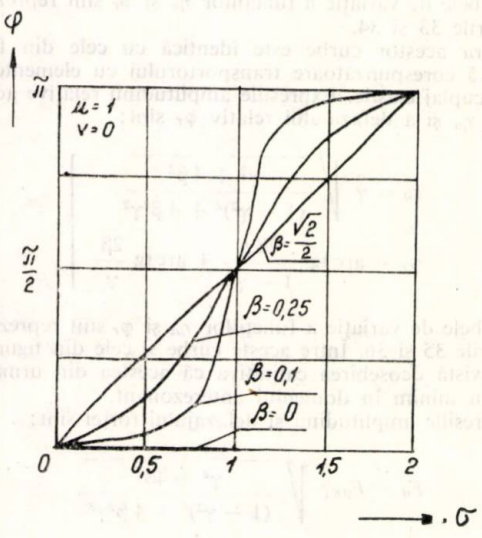


Fig. 34

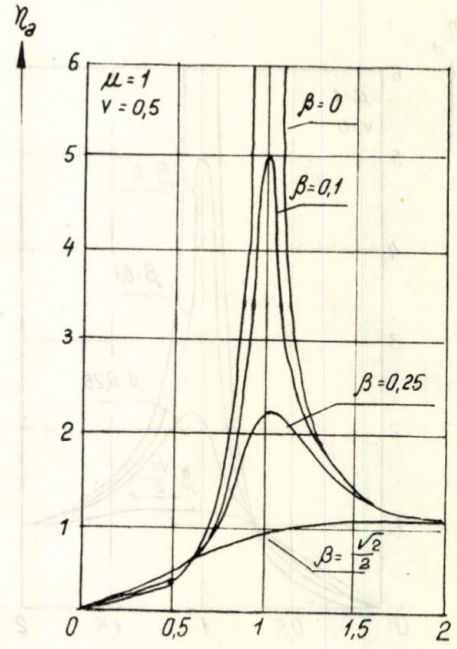


Fig. 35

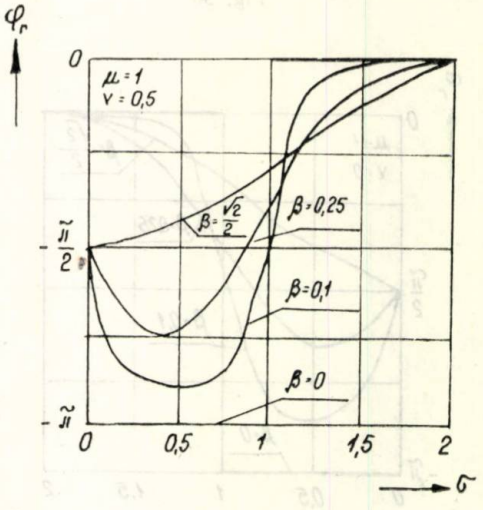


Fig. 36

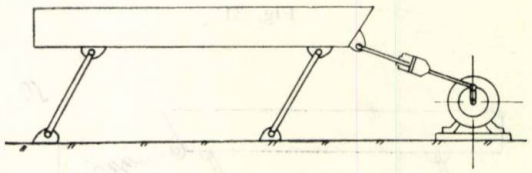


Fig. 37

3. *Transportor cu cuplaj amortizor*

Acest transportor este reprezentat în figura 37, iar în modelul din figura 6 constantele elastice devin nule adică $k_1 = k_2 = 0$. În acest caz parametrii u, γ și β nu mai au sens.

Soluția ecuației (11) pentru $k_1 = k_2 = 0$ este:

$$x = x_0 \cos(\omega t - \varphi) \tag{91}$$

unde:

$$x_0 = \frac{2\,evn}{\sqrt{\omega^2 + 4n^2}}\,; \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{2n}{\omega} \tag{92}$$

Factorul de transmisibilitate este:

$$\xi_{ta} = \frac{2\,vn}{\sqrt{\omega^2 + 4n^2}} \tag{93}$$

Variația factorului ξ_{ta} funcție de ω este monoton descrescătoare de la $\xi_{ta} = v$ pentru $\omega = 0$, pînă la $\xi_{ta} \to a$ pentru $\omega \to \infty$, fiind subunitar pe întregul interval de variație. Accelerația adimensională $\ddot{\xi}_{ta}$ are o variație monoton crescătoare cu $\xi_{ta} = 0$ pentru $\omega = 0$ și $\ddot{\xi}_{ta} \to \infty$ pentru $\omega \to \infty$.

Amplitudinea relativă adimensională și defazajul relativ conform relațiilor (24), (26) și (27) sînt:

$$\eta_a = \sqrt{\frac{\omega^2 + 4\,(1 - v)^2\,n^2}{\omega^2 + 4n^2}} \tag{94}$$

$$\varphi_r = \operatorname{arc\,tg}\frac{2n}{\omega} + \operatorname{arc\,tg}\frac{2(1 - v)n}{\omega} \tag{95}$$

Variația funcției η_a este monoton descrescătoare începînd cu $\eta_a = 1 - v$ pentru $\omega = 0$ și $\eta_a \to 1$ pentru $\omega \to \infty$.

Accelerația $\ddot{\eta}_a$ este monoton parabolic crescătoare cu $\ddot{\eta}_a = 0$ pentru $\omega = 0$ și $\ddot{\eta}_a \to \infty$ pentru $\omega \to \infty$.

Expresiile amplitudinii forței F_a și defazajului Ψ' sînt:

$$F_a = 2mevn\omega \sqrt{\frac{\omega^2 + 4\,(1 - v^2)n^2}{\omega^2 + 4n^2}} \tag{96}$$

$$\Psi' = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2n}{\omega} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2(1 - v)n}{\omega} \tag{97}$$

Deoarece funcția F_a are tot o variație monoton crescătoare și nu există o pulsație de rezonanță, nu poate fi aleasă o pulsație de antrenare optimă.

Regimul de lucru este cu atît mai avantajos cu cît valorile pulsației ω sînt mai mici.

Caracteristica energetică a mașinii este:

$$\mathfrak{L} = 8\,\pi me^2vn^2\,\frac{1 - v}{\omega^2 + 4n^2} \tag{98}$$

iar puterea medie:

$$N = 4\,me^2vn^2\,\frac{\omega(1 - v)}{\omega^2 + 4n^2} \tag{99}$$

III. Concluzii

Cele opt tipuri de transportoare grupate în două clase principale studiate cu o metodă unitară permite o analiză comparativă a caracteristicilor acestor mașini.

Prin introducerea coeficienților de cuplare u și v ce joacă rolul unor parametri, s-au stabilit domeniile și limitele între care pot fi aleși acești parametri, astfel încît să se obțină un regim de funcționare optim din punct de vedere dinamic.

La toate mașinile din clasa celor cu elemente elastice de susținere cu cuplaj nerigid se pot calcula valori optime ale pulsației de antrenare în funcție de parametrii de cuplare și coeficientul de amortizare a organului de lucru. Dacă pulsația de antrenare are o valoare precizată din considerente tehnologice, atunci pe baza aceloraşi relații se poate calcula un coeficient de cuplare, respectiv constantele elastice sau de amortizare astfel încît regimul de funcționare să devină optim.

Valorile optime ale pulsației de antrenare se află în domeniul anterezonant ($\gamma_0 < \gamma_r$). Din acest motiv, utilizarea acestor mașini se recomandă pentru pulsații de antrenare relativ mici.

Pentru a realiza o optimizare globală a unui astfel de transportor, adică la o funcționare în regim dinamic optim să se obțină și o viteză medie maximă de transport, este necesar să se îndeplinească și condițiile unui criteriu complementar de optimizare prezentat în lucrarea [2]. Se poate arăta că există zone de existență a parametrilor în care cele două criterii pot fi satisfăcute simultan, astfel că există posibilitatea unei optimizări globale.

Mașinile cu suporți rigizi nu admit domenii de funcționare optimă din punct de vedere dinamic, însă se recomandă un regim de funcționare tot în domeniul anterezonant.

Bibliografie

1. Blehman, I., Djanelidze, Iu. Vibraționoe peremeșcenie, Iz. Nauka, Moskva, 1965.
2. Munteanu, M. Rev. Chim. 25, nr. 4, 1974.
3. Gaberson, H. A. Particle Motion on Oscillating Conveyors I, II Transactions of the A.S.M.E., febr. 1972.
4. Bychovsky, I. I. Fundamentals of Vibration Engineering, Mir Publishers, Moskow, 1972.
5. Sibitz A. Bewegungsvorgänge auf Schwingrinnen. Maschinenmarkt, Würzburg Jg. 72, nr. 86, 1966.

* * *

brevet

COMPOZIȚIE NECOMBUSTIBILĂ ȘI OPACĂ LA RADIAȚII INFRAROȘII

Brevet R.S.R. nr. 62569

Invenția se referă la o compoziție necombustibilă și opacă la radiații infraroșii, constituită din polietilenă de înaltă presiune în proporție de 50—90% și/sau parafină clorurată cu un conținut de clor de minimum 70% în proporție de 5—25% și/sau Sb_2O_3 în proporție de 5—20%, un agent de celulare cu temperatura de descompunere de minimum 130°C în proporție de 1—5% și negru de fum în proporție de 1—5%.

Compoziția, prezintă următoarele avantaje:

— se obține o folie ușoară, elastică, rezistentă la temperaturi joase de pînă la 60°C și la temperaturi de pînă la 110—115°C, superioară din punctul de vedere al rezistenței în timp față de materialele folosite pînă în prezent;

— se obține o folie care nu își modifică proprietățile chimice, nu elimină în timp substanțe corosive sau toxice, ori compuși capabili să amorseze o detonație;

— are un cost coborît;

— datorită suprafeței celulare, are capacitatea să preia o parte din șocuri, protejînd în acest mod materialele ambalate;

— se poate lipi prin sudare la cald sau cu adezivi semisicativi.

Dosar nr.: 73532 Int. Cl².: C 08 L 23/06
Data înregistrării: 17.01.1973 Titular:
Data publicării: 20.10.1977 Centrala industrială de rafinării și petrochimie, Ploiești

ION OLTEANU
CORNEL MĂRCULESCU
TUDOR IANCU

Considerații privind testarea compensatoarelor lenticulare

D.C. 66.02

The main tests to which the lenticular compensators are subject in exploitation are presented and some stands on which resistance characteristics of compensators with Dn $\leqslant$ 700 can be tested are described.

Compensatoarele lenticulare utilizate pe liniile de conducte și pe aparate — așa cum sugerează însăși denumirea lor — ca elemente de compensare a deplasărilor axiale, unghiulare sau laterale, generate de:

— dilatările termice date de variațiile de temperatură;

— deplasări mecanice din cele mai diverse;

— vibrații;

au cunoscut în timp o evoluție, din punct de vedere constructiv și al performanțelor, determinată de condițiile din ce în ce mai severe de funcționare, impuse de instalațiile în care sînt montate.

Dezvoltarea spectaculoasă în ultimele decenii a proceselor tehnologice chimice, petrochimice, energetice și a celor similare acestora, sub aspectul diversificării și al creșterii performanțelor (debit, presiuni, temperatură), precum și apariția nevoilor de vehiculare a unor medii diferite ca periculozitate (nocivitate) și agresivitate chimică au impus utilizarea unor materiale și a unor construcții cu performanțe de lucru deosebit de ridicate.

În acest context se înscriu cercetările și realizările în ceea ce privește, proiectarea și construcția acestor elemente și în țara noastră.

I. Aspecte privind construcția compensatoarelor lenticulare

Sub aspectul calculelor de dimensionare și verificare, compensatoarele lenticulare prezintă cîteva particularități deosebite, și anume:

a) metodica de calcul recomandată de diferite surse, așa cum rezultă și din tabelele 1a, 1b, 1c, prezintă alternative diferite și deci, conduce la rezultate diferite;

b) regimul cvasistatic sau dinamic care caracterizează funcționarea compensatoarelor lenticulare, ca și modificarea în funcționare a geometriei acestora face ca relațiile de calcul de dimensionare-verificare prezentate și care sînt fundamentate pe ipotezele solicitării statice a elementelor membrană care compune lentila elementului elastic (fără a avea în vedere schimbarea geometriei în timpul solicitării) să conducă la o apreciere destul de aproximativă a capacității portante reale a elementului lenticular;

c) dacă pentru compensatoarele axiale metodele existente permit dimensionarea și verificarea rezistenței, pentru compensatoarele unghiulare și laterale, utilizarea acelorași metode prezintă un grad sporit de risc, datorită îndepărtării și mai mari față de ipotezele inițiale de calcul;

d) dacă în cazul altor elemente supuse presiunii orice supradimensionare aduce un plus de siguranță în exploatare, în cazul compensatoarelor supradimensionările au un efect dezastruos asupra capacității elastice de preluare a deformațiilor. De aceea, în acest caz, „*dimensionarea la limită*" este considerată mai degrabă ca „*dimensionare optimă*". În timp ce tendința în calculele de dimensionare-verificare este de a stabili o grosime de perete și o geometrie optimă a lentilei, considerente tehnologico-economice tind către tipizarea geometriei pentru o anumită gamă constructiv-dimensională de compensatoare;

e) mulți constructori, pentru a scuti pe cel ce este pus în situația de a alege un compensator lenticular potrivit unor condiții date de calculele deosebit de laborioase, dar aproximative, de dimensionare-verificare, care în plus pot să conducă și la o geometrie greu de realizat, pun la dispoziție în cataloagele de tipodimensiuni și metode de calcul simplificate, bazate pe coeficienți globali pentru determinarea caracteristicilor necesare încadrării compensatorului în sistemul funcțional (deplasări, forțe etc.).

II. Necesitatea stabilirii performanțelor funcționale

Cunoașterea cît mai exactă a performanțelor funcționale ale unui compensator lenticular constituie o problemă care interesează atît pe proiectant, cît și pe executantul care acordă garanția funcțională și, bineînțeles, pe beneficiarul instalației în care se montează acesta. Din acest motiv, la finalizarea execuției testarea calităților apare ca o condiție obligatorie.

Condițiile foarte severe de lucru din instalațiile sub presiune, la care de obicei se adaugă solicitări termice și mecanice, determină pe majoritatea beneficiarilor să pretindă, odată cu livrarea unui lot de produse,

Tabelul 1-a

RELAȚII DE CALCUL PENTRU DETERMINAREA GROSIMII PERETELUI LENTILEI

Felul încărcării considerată ca preponderentă (tip de lentilă)	Relația de calcul	Bibliografie
Solicitarea la încovoiere, datorată presiunii interioare (relație valabilă pentru $t \leqslant 300°$)	$S = 0{,}25(D_e - D_i)\left(1 - \frac{8r}{D_e + D_i}\right)\sqrt{\frac{pc}{100 \times \sigma^t_{0,2}}} + C_1$, mm	[6]
Solicitarea la întindere în zona racordării exterioare, datorată presiunii interioare (relație valabilă pentru $t \leqslant 300°C$)	$S = \frac{r(D_e + D_i')}{2{,}3r + D_e - D_i} \times \frac{pc}{\varphi \times 100\,\sigma^t_{0,2}} + C_1$, mm	[6]
Semilentile sudate circumferențial cu $200 < Dn \leqslant 1200$	$S = \frac{D_e - D_i - 2r}{4}\sqrt{K\frac{pc}{100 \times \sigma^t_{0,2}}}$, mm	[5]

Date inițiale:

P — presiunea de calcul, bar; De = Diametrul exterior al lentilei, cm;
Di — diametrul interior al lentilei, cm; r = raza de racordare a lentilei, cm;
$\sigma^t_{0,2}$ — limita de curgere la temperatura de calcul, daN/cm²; C — coeficient de siguranță la oboseală; $c = 1{,}5$ [6]; φ — coeficient de calitate sudură;
c_1 — adaos de coroziune; K — coeficient [7].

Tabelul 1-b

RELAȚII DE CALCUL PENTRU DETERMINAREA CONSTANTEI ELASTICE

Relația de calcul	Bibliografie	Date inițiale
$K \simeq \frac{\pi}{2} \cdot E \cdot D_m \frac{s^3}{l_0^3}$, daN/mm K — constanta elastică a unei lentile K_n — constanta elastică a compensatorului $K_n = K\frac{0{,}9 + 0{,}1n}{n}$, daN/mm	[6]	l_0 — înălțimea convențională de calcul a lentilei, mm $l_0 = \frac{1}{2}\left[D_e - D_i - 2S + \left(2 - 50\frac{r_m}{D_m}\right), r_m\right]$, mm $r_m = r + \frac{S}{2}$, mm $D_m = \frac{D_e + D_i}{2}$, mm D_e — diametrul exterior al lentilei, mm D_i — diametrul interior al lentilei, mm r — raza de racordare a lentilei, mm S — grosimea peretelui lentilei, mm E — modulul de elasticitate, daN/cm² n — numărul de lentile d_1 — factor de corecție [8] t — înălțimea lentilei, mm
$K = \frac{d_1 \cdot \pi \cdot E \cdot S^3 \cdot D_e \cdot n}{t^3}$, daN/mm	[8]	

Tabelul 1-c

RELAȚII DE CALCUL PENTRU DETERMINAREA NUMĂRULUI DE CICLURI DE SOLICITARE LA OBOSEALĂ

Relația de calcul al efortului unitar de rupere σr, daN/cm²	Tipul compensatorului	Bibliografie	Date inițiale
$\sigma_R = \frac{1{,}5 \cdot E \cdot S \cdot \Delta}{h^{0,5} \times w^{1,5} \cdot n} + \frac{Pw}{S}$, $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$	Cu sistem de blindare (lentilă „U")	[2]	S — grosimea peretelui lentilei, mm Δ — deformația totală (extensie + comprimare) E — modulul de elasticitate longitudinal la 20°C, daN/cm² w — lățimea lentilei, mm h — pasul între două lentile, mm n — numărul de lentile
$\sigma_R = \frac{1{,}5 \cdot E \cdot S \cdot \Delta}{h^{0,5} \times w^{1,5} \cdot n} + \frac{Pw^2}{2s^2}$, $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$	Fără sistem de blindare (lentilă „U")	[9]	
$\sigma_R = \frac{1{,}5 \cdot E \cdot S \cdot \Delta}{w^2 \cdot n} + \frac{Pw}{s}$, $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$	Cu lentilă toroidală	[9]	

Numărul de cicluri de solicitare pînă la rupere:

$$N = \left(\frac{1\,600\,000}{\sigma_r}\right)^{3,5} \quad [2]$$

și testarea unora dintre compensatoare în condiții similare celor din exploatare, unele împinse pînă la completa distrugere a acestora, sistem care a intrat în practica livrării principalelor firme furnizoare din lume.

Dezvoltarea producției de compensatoare lenticulare în țară, atît pentru nevoile interne, cît și pentru export, impunea asigurarea atît a bazei tehnice, respectiv a dotărilor aferente pentru testare, cît și a unei metodici de testare omologate.

Toate aceste elemente, precum și avantajul unei posibilități de investigare mai sistematică, pe care o oferă existența unor standuri specializate de testare, pentru atestarea performanțelor funcționale reale ale gamei de tipodimensiuni din fabricația curentă, au determinat proiectarea și realizarea a 5 standuri specializate pentru încercarea compensatoarelor.

III. Solicitări în exploatare și factori de influență

Pentru concepția standurilor de testare, precum și pentru întocmirea unei metodici corecte de operare și interpretare a rezultatelor, trebuie pornit de la definirea principalelor solicitări care apar în funcționarea compensatoarelor și de la factorii care determină și influențează aceste solicitări. În general, regimul de solicitare a compensatoarelor, în funcție de amplasarea în sistemul de compensare și de scopul urmărit, este de:

— solicitare statică (cvasistatică);
— solicitare dinamică (oboseală).

În general, așa cum rezultă și din figura 1, sarcinile sînt aceleași, modul de aplicare fiind diferit în cele două regimuri de solicitare.

Regimul de solicitare static este definit prin acțiunea individuală sau combinată a sarcinilor datorate presiunii, temperaturii și forței de deformare.

Regimul de solicitare dinamică se referă, de obicei, în cazul compensatoarelor lenticulare de uz curent, la încărcarea datorată sarcinilor de deformare elastică pe fondul acțiunii concomitente a celorlalte solicitări datorate presiunii și temperaturii. Avînd în vedere că ceea ce interesează în cazul acestor solicitări sînt în general amplitudinile de deformație, frecvența ciclului oscilant (pulsator) și, în special, numărul de cicluri de funcționare sigură în condiții de presiune și de temperatură date, standul de testare trebuie să asigure simularea acestor solicitări dinamice (de oboseală) în diferite regimuri, atît pentru compensatoarele axiale, cît și pentru cele laterale și unghiulare.

Factorii principali care pot influența mărimea solicitării, și de aici rezistența compensatorului (nr. de cicluri), sînt:

— natura și frecvența ciclului de solicitare alternant simetric, alternant nesimetric sau pulsator;
— amplitudinea deformației;
— materialul de execuție;
— geometria lentilelor și numărul lor;
— condițiile de montare în sistem;
— existența unor concentratoare (suduri, orificii etc.). Pe baza recomandărilor din literatură și a experienței unor firme, s-a stabilit că încercările de bază trebuie să cuprindă, în principal, numai acei factori a căror influență este mai importantă.

Așa trebuie interpretat faptul că în șirul de încercări care sînt enumerate la capitolul 4 apar ca factori

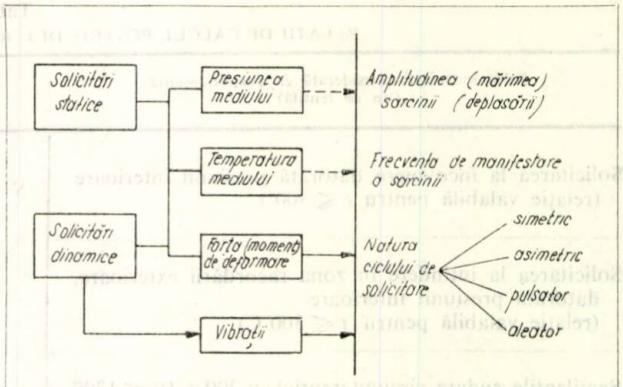


Fig. 1. Principalele solicitări care apar în funcționarea compensatoarelor lenticulare.

de bază presiunea, temperatura, tipul și amplitudinea ciclului de oscilație și combinații ale acestora, celelalte variabile fiind luate în considerație în cadrul fiecărui tip de încercare, și nu independent.

Principiul se consideră indicat pentru că, dacă ar fi să ne referim numai la unul dintre cele mai importante variabile, abaterea de la forma geometrică, aceasta nu determină după experiențele lui W e l l i n g e r [1] o modificare a stării de tensiune din compensator cu mai mult de 4%, chiar în zonele cele mai solicitate (bordura interioară a lentilei), unde valoarea abaterii atinge uneori valori între +15 și —20% (rezultatele sînt obținute pe lentila nedeformată a compensatorului).

IV. Sarcini simulate și efecte măsurate pe standurile de testare

Pentru verificarea relațiilor de calcul de tipul celor prezentate în tabelul 1a, 1b, 1c (recomandate de literatură), cît și pentru eventuala completare a acestora cu coeficienți care să țină seama de toți factorii de influență enumerați anterior, sînt necesare numeroase încercări experimentale.

Aceste încercări trebuie să reproducă cît mai fidel condițiile reale de solicitare a compensatoarelor lenticulare. În tabelul 2 sînt prezentate cinci dintre cele mai reprezentative tipuri de solicitări complexe la care sînt supuse în mod obișnuit în exploatare compensatoarele lenticulare. La efectul dat de solicitările datorite presiunii și deformației, trebuie adăugat în mod obligatoriu efectul datorat temperaturii la care lucrează compensatorul.

Din cele arătate se desprinde, evident, necesitatea cercetărilor experimentale pe compensatoarele lenticulare care să permită evaluarea calitativă și cantitativă a performanțelor acestora.

În vederea efectuării de încercări pe compensatoarele lenticulare, în cadrul programului complex de cercetare, Centrul de cercetare și proiectare tehnologică pentru fabricație-București a proiectat și Intreprinderea de utilaj chimic-Ploiești a executat o serie de standuri destinate testării compensatoarelor lenticulare, pe care pot fi simulate următoarele încercări la care sînt supuse compensatoarele din fabricația curentă (tabelul 4).

A. Încercări statice.
B. Încercări la solicitări ciclice.
C. Încercări la vibrații.

Tabelul 2

Tipul de solicitare	I	II	III	IV	V
Variația deformației, Δ	0	$0 \div \Delta_{max}$	$0 \div \Delta_{max}$	$0 \div \Delta_{max}$	Δ_{max}
Variația presiunii, P	$0 \div P_{max}$	0	$0 \div P_{max}$	P_{max}	$0 \div P_{max}$

Tabelul 3

Dn. compensator	250	300	400	450	500	600	700
P_{max}, kgf/cm^2	270	210	143	122	83	70	72

Tabelul 4

Figura	Tipul standului	Solicitări simulate — măsurate							
		regim de solicitare	presiunea, kgf/cm^2	temperatura °C	sarcini mecanice maxime: forțe** axiale, kgf	sarcini mecanice maxime: forțe laterale, kgf	sarcini mecanice maxime: moment încovoiere, kgfm	amplitudine deformație, mm(grd)	frecvența oscilației cicli/min.
2, 3	Stand pentru măsurători electrotensometrice la compensatoarele axiale, $Dn < 700$	Solicitări în regim static	$0 \div 64$	<100	60 000	—	—	0 ± 42	—
4, 5, 6	Stand pentru măsurători electrotensometrice la compensatoarele laterale și unghiulare, $Dn \leqslant 700$	Solicitări în regim static	$0 \div 64$	<100	—	10 000	—	$0 \div \pm 430°$ $0 \div 42$	—
7	Stand pentru încercarea la rupere a compensatoarelor lenticulare-axiale, $Dn < 700$	Solicitări în regim static	$0 \div p$*	20	200 000	—	—	$0 \div 42$	—
8, 9, 10	Stand pentru încercarea la oboseală a compensatoarelor lenticulare cu, $Dn \leqslant 700$	Solicitări în regim dinamic	$0 \div 64$	$20 \div 300$	62 000	—	—	$0 \div 42$	$\sim 2{,}1$
11	Stand pentru încercarea la oboseală a compensatoarelor	Solicitări în regim dinamic	—	$20 \div 500$	10 000	—	—	Axiale 0 ± 50 Lateral 0 ± 25	130

* Conform tabelului 3
** Forța elastică + forța din presiune

A. *Încercări statice*

Pentru simularea acestui regim de solicitări se efectuează următoarele teste:

a. Încercarea la presiune interioară în poziție neutră, întinsă sau comprimată la temperatura ambiantă. Încercarea este nedistructivă, este o probă la care se supun compensatoarele axiale, unghiulare și laterale din fabricația curentă. Presiunea interioară se păstrează în limitele presiunii de încercare hidraulică la rece stabilită prin documentația de execuție a modelului supus testării.

Încercarea se face pentru toate tipurile de compensatoare (axiale, unghiulare, laterale) și se poate realiza pe următoarele standuri:

— Standul pentru măsurători electrotensometrice ale compensatoarelor lenticulare axiale $Dn \leqslant 700$ (fig. 2 și 3) este destinat determinării deformațiilor specifice și a eforturilor unitare din secțiunea lentilelor prin metode electrotensometrice, precum și determinării constantei elastice a compensatoarelor cu $Dn \leqslant 700$.

Caracteristici tehnico-funcționale:

— diametrul maxim de compensator care poate fi încercat $Dn \leqslant 700$;

— forța totală maximă (forța elastică plus forța de presiune) — 60 000 kgf;

— forța elastică maximă a gamei de compensatoare testate — 25 500 kgf;

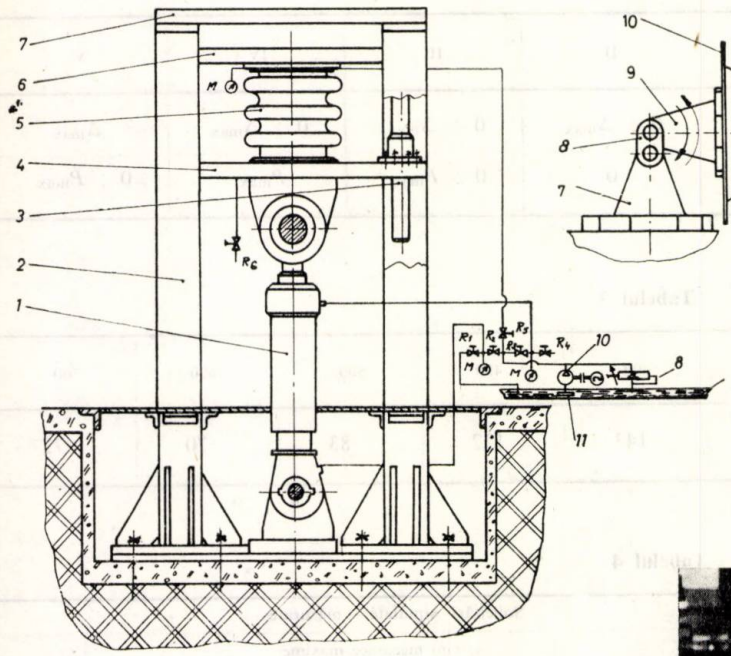


Fig. 2. Schema standului pentru măsurători electrotensometrice:

1 — cilindru hidraulic; *2*—coloane de susținere; *3*—coloane de ghidare *4* — placă inferioară; *5* — compensator lenticular axial; *6* — placă superioară; *7* — placă de capăt; *8* — supapă de presiune; *9* — rezervor; *10* — electropompă; *11* — sorb; *M* — manometru; $R_1 + R_6$ — robinete de închidere cu ventil.

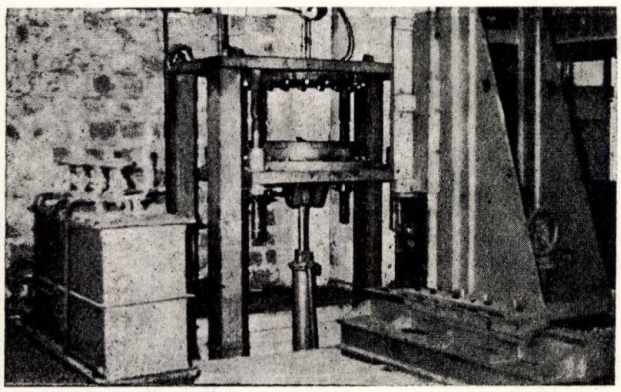


Fig. 3. Asamblul standurilor pentru măsurători electrotensometrice și pentru încercarea compensatoarelor unghiulare și laterale.

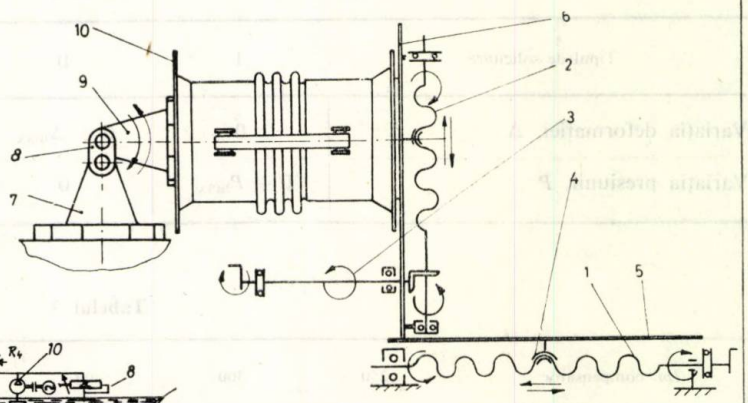


Fig. 4. Schema standului pentru testarea compensatoarelor unghiulare și laterale:

1 — șurub conductor I (tr. 65×4); *2* — șurub conductor II (tr. 65×4); *3* — ax; *4* — piuliță mobilă; *5* — suport orizontal; *6* — suport vertical; *7* — suport prindere; *8* — braț oscilant; *9* — flanșă cu braț de legătură; *10* — compensatorul de testat.

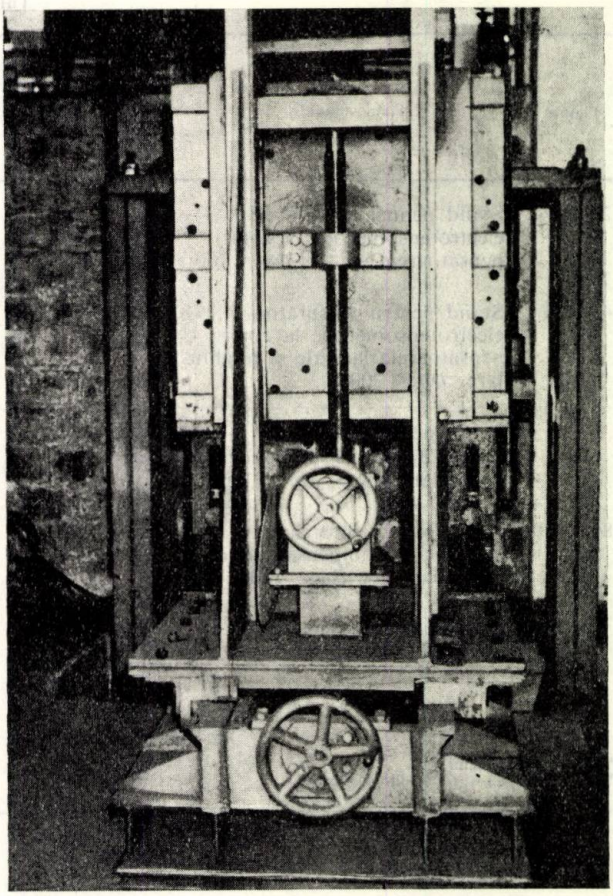


Fig. 5. Vedere frontală a standului pentru încercarea compensatoarelor unghiulare și laterale.

— presiunea maximă admisibilă de lucru în compensatoare 64 kgf/cm²;

— temperatura maximă admisibilă de lucru 40°C.

Încercări posibil de realizat pe acest stand:

— efectuarea de măsurători electrotensometrice pe compensatoare lenticulare axiale cu $Dn \leqslant 700$ ale deformațiilor și eforturilor unitare pe lentila compensatorului în regim static și cvasistatic datorată:

— presiunii interioare;

— presiunii interioare plus deformație axială;

— determinarea constantei elastice și a diagramei forță — deformație.

—Standul pentru măsurători electrotensometrice ale compensatoarelor lenticulare, laterale și unghiulare cu $Dn \leqslant 700$ (fig. 4, 5, 6) este destinat determinării deformațiilor specifice și a eforturilor unitare din secțiunea lentilelor prin metode electrotensometrice, precum și determinării constantei elastice a compensatoarelor unghiulare sau laterale.

Caracteristici tehnico-funcționale:

— presiunea maxim admisibilă de lucru în compensator, 64 kgf/cm²;

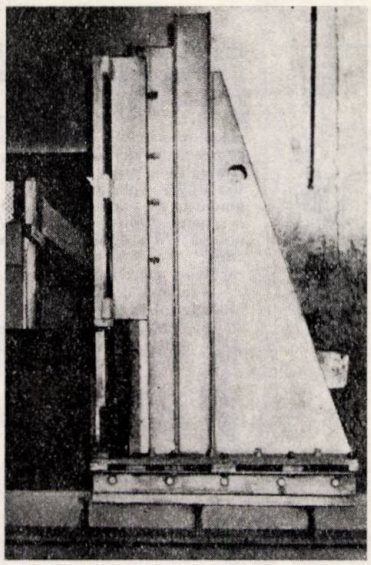


Fig. 6. Vedere laterală a standului pentru încercarea compensatoarelor unghiulare şi laterale.

— temperatura maximă admisibilă de lucru determinată de metoda de tensometrare aplicată;
— forţa de deformare maximă — 10 000 kgf;
— deplasarea laterală maximă ±42 mm;
— unghiul de deplasare maxim corespunzător deplasării laterale ±42 mm;
— diametre de compensatoare care pot fi testate Dn 150 ÷ Dn 700.

Încercări posibil de realizat pe acest stand:

— determinarea constantei elastice unghiulare (compensatoare unghiulare) şi a diagramei forţă (moment) — unghi de deformare;
— determinarea constantei elastice laterale (compensatoare unghiulare) şi a diagramei forţă (moment) —unghi de deformare;
— determinarea constantei elastice laterale (compensatoare laterale) şi a diagramei forţă — deplasare;
— determinarea deformaţiilor şi eforturilor efective pe lentila compensatorului în regim static cvasistatic şi dinamic, datorită presiunii interioare sau a presiunii interioare plus a deformaţiei unghiulare (laterale), pozitivă sau negativă.

b. Încercarea la presiune pînă la rupere este o încercare distructivă şi se recomandă a se executa pentru compensatoarele din fabricaţia curentă la atestarea caracteristicilor de rezistenţă a lotului de fabricaţie. Încercarea este mult folosită în cercetări, avînd drept scop:

— verificarea comportării compensatorului (deformaţii plus eforturi), în domeniul elastic, elastoplastic;
— verificarea limitelor de deformaţie elastică în direcţia de funcţionare (axială, unghiulară, laterală);
— verificarea metodicei de calcul de dimensionare-verificare.

Este indicat ca acest test să se facă sub controlul electrotensometric, fiind proba cea mai reprezentativă pentru investigarea evoluţiei nivelurilor de solicitare în diferite puncte, în funcţie de solicitarea aplicată. Încercarea se efectuează pe standul pentru încercarea compensatoarelor lenticulare axiale cu $Dn \leqslant 700$ pînă la rupere (fig. 7).

Caracteristici tehnico-funcţionale:

— diametrul maxim de compensator care poate fi încercat $Dn \leqslant 700$.
— forţa totală maximă (forţa elastică + forţa de presiune) — 200 000 kgf.
— forţa elastică maximă a gamei de compensatoare care pot fi testate — 25 000 kgf.
— presiunea maximă admisibilă de lucru în compensator conform tabelului 3.

Încercări posibil de realizat pe acest stand:

— încercarea pînă la rupere la presiune interioară în limitele admise de caracteristicile tehnico-funcţionale ale standului.
— determinarea constantei elastice axiale şi a diagramei forţă-deformaţie.

B. *Încercarea la solicitări ciclice*

Prin această încercare se urmăreşte:

— stabilirea numărului de cicluri de solicitare la care rezistă compensatorul;
— modul în care este influenţată rezistenţa la oboseală a compensatorului de o serie de factori, cum sînt:
— felul solicitării;
— amplitudinea deformaţiei;
— temperatura de lucru;
— comportarea materialului de execuţie;
— geometria lentilei;
— numărul de lentile;
— tehnologia de execuţie şi abaterile de execuţie;
— variaţia constantei elastice a compensatorului în timp, ca urmare a manifestării fenomenului de oboseală.

Aceste direcţii de investigare au ca scop, în egală măsură, atestarea unor caracteristici pentru compen-

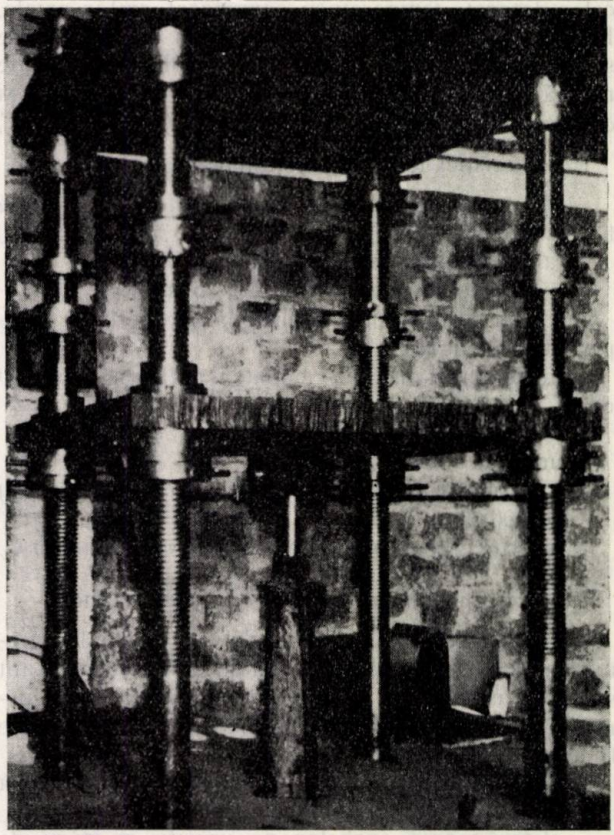


Fig. 7. Standul pentru încercarea compensatoarelor lenticulare axiale cu $Dn \leqslant 700$ pînă la rupere.

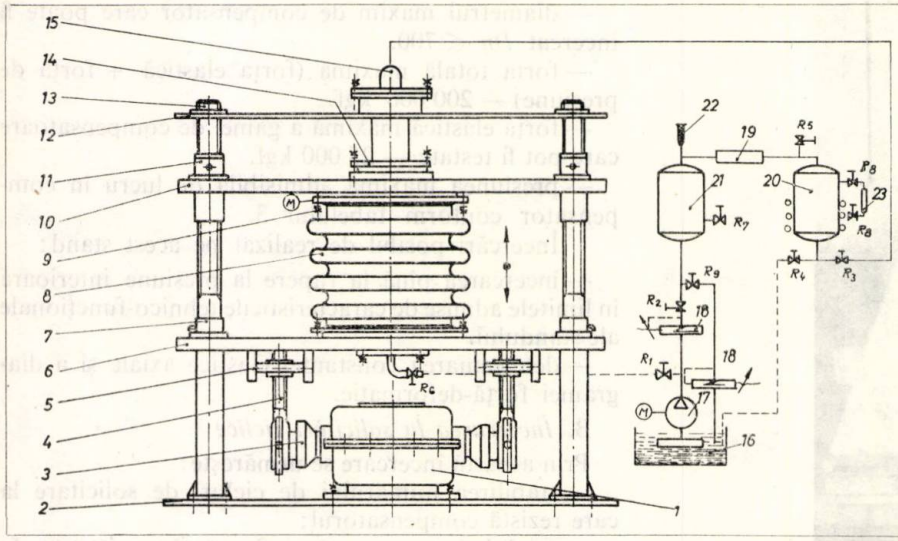


Fig. 8. Schema standului pentru încercarea la oboseală:
1 — reductor; *2* — placă de bază; *3* — excentric; *4* — bielă; *5* — lagăr; *6* — placă inferioară; *7* — bucșă ghidare; *8* — compensator lenticular axial; *9* — blindă fixare; *10* — placă superioară; *11* — piuliță fixare; *12* — placă de capăt; *13* — coloană ghidare; *14* — presetupă; *15* — conductă evacuare; *16* — rezervor; *17* — electropompă; *18* — supapă presiune; *19* — răcitor; *20* — vas de presiune încălzit cu rezistențe electrice; *21* — vas de presiune; *22* — supapă de siguranță recipient; *23* — indicator de nivel; *M* — manometru; $R_1 + R_6$ R_9 — robinești închidere cu ventil; R_7, R_8 — robinești cu ac.

satoarele din fabricația curentă, precum și îmbunătățirea construcției acestor elemente pe baza unor concluzii rezultate din analiza influenței diferiților factori.

Este important de arătat că această încercare, care are caracter distructiv pentru elementul încercat, este practicată de principalii fabricanți chiar asupra unui număr de subiecți din lotul livrat, în scopul garantării calității acestuia. Încercarea se aplică tuturor tipurilor de compensatoare, cu sau fără luarea în considerație a tuturor factorilor de influență și se realizează pe standul pentru încercarea la oboseală a compensatoarelor lenticulare axiale cu $Dn \leqslant 700$ (fig. 8, 9, 10).

Este destinat simulării solicitărilor dinamice și celor datorate temperaturii compensatoarelor axiale. De asemenea, cu ajutorul acestuia se urmărește stabilirea numărului de cicluri de solicitare la care rezistă un compensator, în condiții de presiune și de temperatură cunoscute.

Caracteristici tehnico-funcționale:

— diametrul maxim de compensator care poate fi încercat $Dn \leqslant 700$;
— amplitudinea oscilațiilor 0 . . . ±42 mm;
— ciclul de solicitare, circa 2,1 rot/min;
— presiunea maximă admisibilă de lucru în compensator 64 daN/cm²;
— forța axială maximă ce poate fi preluată — 62 000 daN;
— temperatura de lucru:
— minimă +20°C
— maximă (pentru mediul de lucru — gaze arse) +500°C.
— maximă (pentru mediul de lucru — ulei) +300°C.

Încercări posibil de realizat pe acest stand:

— determinarea numărului de cicluri de funcționare pînă la rupere pentru ciclul de solicitare alternant simetric, asimetric și pulsator, în condițiile de temperatură cuprinse în limitele permise de caracteristicile funcționale;
— determinarea modului de comportare la fluaj a compensatoarelor lenticulare axiale;
— determinarea curbelor de variație a stării de eforturi pe lentilă în regim dinamic.

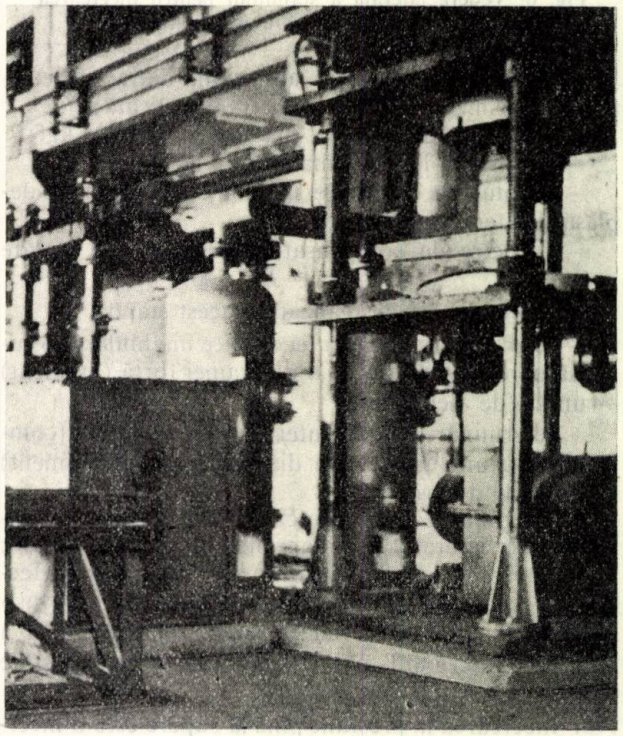


Fig. 9. Vedere de ansamblu a standului pentru încercarea la oboseală a compensatoarelor $Dn \leqslant 700$.

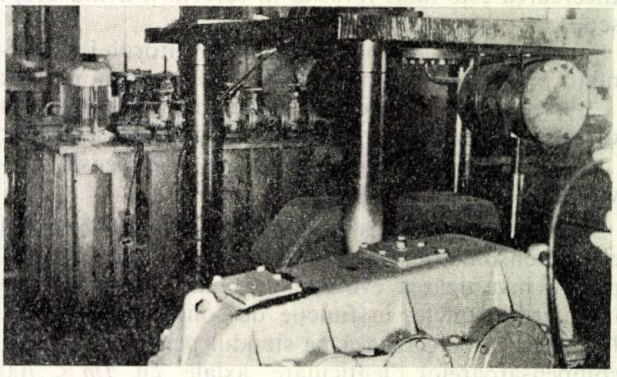


Fig. 10. Sistemul de antrenare și blocul hidraulic al standului pentru încercarea la oboseală a compensatoarelor $Dn \leqslant 700$.

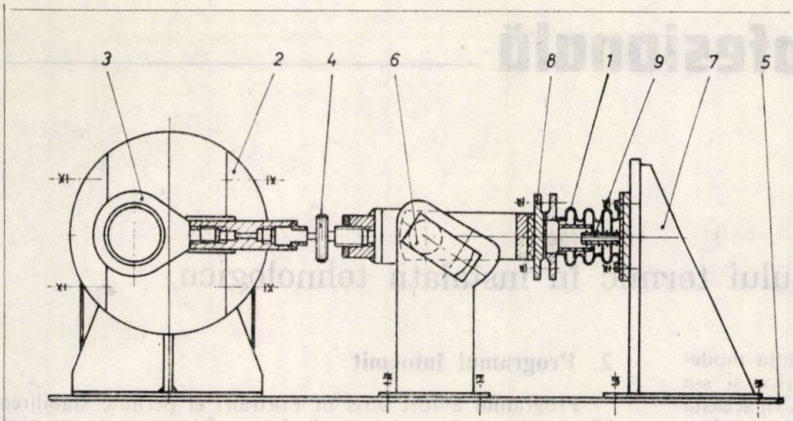


Fig. 11. Schema standului pentru încercare la vibrații:
1 — compensatorul L D H de testat; *2* — excentric; *3* — bielă; *4* — tija de reglare; *5* — placă-suport; *6* — bolț; *7* — suport; *8* — flanșă de prindere; *9* — tub ceramic cu rezistență electrică.

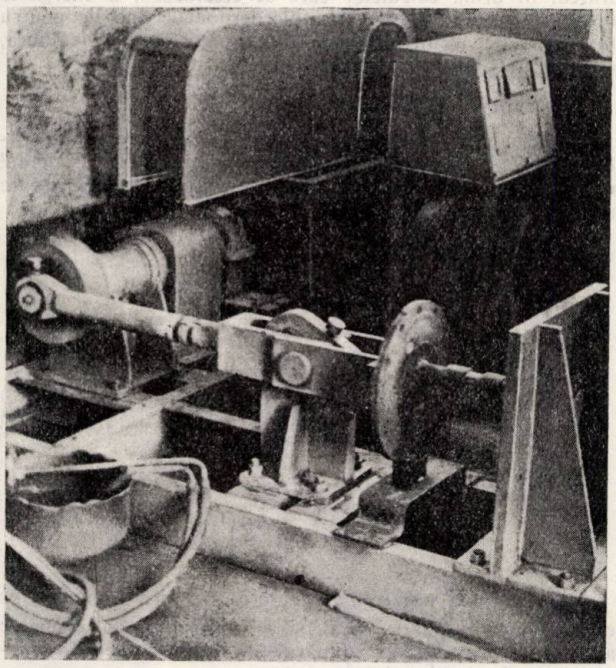


Fig. 12. Vedere de ansamblu a standului pentru încercarea la vibrații.

C. Încercări la vibrații

Încercarea este distructivă și se aplică în prezent la IUC-Ploiești pentru compensatoarele montate pe conductele de evacuare de la locomotivele Diesel hidraulice (LDH). Factorii de influență care trebuie luați în considerație în acest caz sînt:

— amplitudinea oscilațiilor combinate în direcția axială și laterală;
— calitatea materialului;
— temperatura de încercare;
— calitatea execuției;
— frecvența ciclului de solicitare.

Încercarea se execută pe standul pentru încercarea la solicitări variabile periodice axiale și laterale a compensatoarelor LDH (fig. 11, 12).

Standul este destinat simulării solicitărilor mecanice și termice a compensatoarelor amplasate pe coșul de gaze al locomotivei Diesel hidraulică, în vederea stabilirii numărului maxim de cicluri de solicitare la care rezistă compensatorul. Standul simulează o solicitare combinată axială—unghiulară—laterală, la amplitudini relativ reduse.

Caracteristici tehnico-funcționale

— amplitudinea oscilațiilor:
— axial 0 . . . ±50 mm;
— lateral 0 . . . ±25 mm;
— diametrul maxim de compensator care poate fi încercat $Dn \leqslant 300$:
— ciclul de solicitare — circa 260 rot/min;
— presiunea de funcționare — atmosferică;
— temperatura de funcționare:
— minimă +20°C,
— maximă +500°C.

Încercări posibil de realizat pe acest stand:

— determinarea numărului de cicluri de funcționare pînă la rupere pentru ciclul de solicitare alternant simetric, asimetric, pulsator, în condiții de temperatură cuprinse în limitele permise de caracteristicile funcționale (20 + 500°C);
— determinarea forțelor de deformație și a energiei de deformație.

În cadrul lucrărilor de colaborare dintre CCPTF și IUC-Ploiești pe acest stand a fost testat și un compensator lenticular multistrat (trei straturi) $Dn = 80$; $Pn = 4{,}5$. Rezultatele și concluziile experimentărilor sînt cuprinse în lucrarea [2].

V. Concluzii

— Fabricația de compensatoare lenticulare, ca și metodica de calcul pentru dimensionare și verificare, așa cum rezultă din experiența altor producători și cercetători, necesită o analiză profundă, în vederea stabilirii unor corelații între factorii de influență care să permită o proiectare și o execuție rațională, în condiții de funcționare sigură a acestora.

— Încercările pe standurile descrise anterior au drept principal scop atestarea unor caracteristici tehnico-funcționale, (inclusiv ca date de catalog), dimensionare cît mai rațională, și elucidarea influenței unor factori asupra comportării în exploatare a compensatoarelor.

— Analiza datelor din literatură privind experiențele efectuate în acest domeniu [3, 4, 5] în vederea aprecierii calitative a diverșilor factori de influență care trebuie luați în considerație.

Bibliografie

1. Friedrich, W. și Wellinger, K. Calculul de rezistență al compensatoarelor lenticulare în construcție monostrat, Institutul național pentru încercarea materialelor, Stuttgart, 1973.
2. Olteanu, I. și Mărculescu, C. Rev. Construcția de mașini, nr. 1, 1977, p. 45.
3. Olteanu, I. și Mărculescu, C. Cercetări privind încercarea și testarea pe stand a compensatoarelor lenticulare. Studiu CCPTF, București, 1975.
4. * * * Normî rasceta na procinosti elementov reactorov, parogheneratorov, sosudov i truboprovodov atomnîh electrostantii, opîtnîh i isledovatelischih iadernîh reactorov i ustanovok. Izd. Metallurghiia, Moskva, 1973.
5. Dima, E. Compensatoare de dilatație, Ed. tehnică, București, 1976.
6. * * * NID 5031—1972 Compensatoare lenticulare axiale.
7. Wellinger, K. Technischen hochschule, Stuttgart, nr. 64, 1964.
8. Nothutf, N. Mesures controle industriel, nr. 275, 1960, p. 351—356.
9. Kellog, M. W. Design of Piping Systems. New York, John Wiley e Sons, 1964.
10. * * * Hydra Taschenbuch Nr. 456, R.F.G., Kompensatoren, 1971.

▲ ▲ ▲

Programarea bilanțului termic în instalații tehnologice

Într-o lucrare anterioară [1], s-a arătat importanța modelării bilanțelor energetice pe calculatoare numerice și s-a dat un exemplu de program pentru bilanțul electric. În această lucrare se prezintă schemele logice care stau la baza calculului bilanțului termic pe calculator.

Bilanțul energetic pune în evidență energiile care intervin într-o instalație sau într-un proces tehnologic. El este o aplicație a principiului conservării energiei. Pentru multe din aplicațiile tehnice, bilanțul energiilor se poate simplifica sub numele de bilanț termic; în acest caz, ecuația de bilanț este următoarea:

$$\sum m \cdot i + q = 0;$$

unde m este masa corpului, i — entalpia corpului pe unitate de masă, q — cantitatea de căldură absorbită din exterior.

Un bilanț termic se întocmește în modul următor: se delimitează sistemul și se fixează durata pentru care se întocmește bilanțul. Pe baza bilanțului de materiale, se determină cantitățile de materiale ce intervin. Se precizează starea materialelor (starea de agregare, temperatura, presiunea, concentrația). Se calculează entalpiile pe unitatea de masă a materialelor în stările fixate. Cînd în operațiile pentru care se întocmește bilanțul termic se dezvoltă și reacții chimice, în entalpia substanțelor se includ și căldurile de formare; sau cînd toate substanțele sînt organice, se includ căldurile de combustie (în locul căldurii de formare).

După ce s-au stabilit entalpiile, se înmulțesc valorile acestora pe unitatea de masă cu cantitățile de materiale astfel determinate. Se află căldura q care intervine în instalație, adică căldura transmisă prin suprafețele care delimitează sistemul. Apoi se sumează termenii „$m.i$" și „q", considerînd cu semnul plus mărimile ce intră în sistem sau care existau în momentul final.

Din cauza simplificărilor menționate bilanțul întocmit astfel prezintă unele erori atunci cînd se aplică sistemelor în care materialele au viteze mari sau în care lucrul mecanic al pompelor, agitatoarelor, turbinelor, au valori importante [2].

1. Domeniul de aplicare

Energia termică este utilizată curent pentru încălzirea încăperilor de lucru; de asemenea, există numeroase procese tehnologice care necesită un aport de căldură. Aceasta se obține uneori prin transformarea energiei electrice în încălzitoare cu rezistență; la nivelul actual de dezvoltare, apare rentabil producerea separată în centrale termice a energiei termice la parametrii ceruți de un transport eficient. Astfel, energia termică este obținută în centrale electrice cu termoficare sau în centrale termice proprii sub formă de abur supraîncălzit și apă fierbinte. Alimentarea se face prin puncte termice plasate în incinta întreprinderilor, de la care pleacă spre consumatori conductele de distribuție.

Industriile mari consumatoare de abur și de apă caldă sînt: industria chimică, industria fibrelor sintetice, industria textilă, industria farmaceutică, industria alimentară și altele. Diversitatea utilajelor care folosesc în procesul tehnologic agenți termici este mare și nu se va insista asupra acestui aspect.

Avînd în vedere cele expuse se va arăta modul de întocmire a unui program de bilanț care cuprinde principalele aparate termice. Ca exemplu, s-au luat aparate termice din industria fibrelor sintetice.

2. Programul întocmit

Programul a fost scris în Fortran; el permite stabilirea bilanțului termic pe un calculator. În program se ține seama de domeniile de variație a mărimilor ce intră în bilanț [4]. Programul a fost însoțit de un comentariu în care s-a arătat semnificația notațiilor. Notațiile utilizate sînt suficient de cuprinzătoare. Programul asigură înregistrarea, în urma calculelor care se efectuează, a energiilor intrate și ieșite, precum și a pierderilor de energie pentru instalația de încălzire, cazane, schimbătoare de căldură, cuptoare și pierderi în conducte.

2.1. *Instalația de încălzire*

Aceasta poate fi realizată cu ajutorul caloriferelor, registrelor sau al convectoradiatoarelor. Relațiile pentru calculul debitului caloric cedat în încăperi de tipurile de încălzitoare arătate sînt următoarele:

— pentru calorifere:

$$Q = n \cdot N \cdot q_n \cdot a \cdot \left(\frac{\Delta t}{60}\right)^{1,33};$$

— pentru registre:

$$Q = N \cdot l \cdot q_n \cdot \left(\frac{\Delta t}{60}\right)^{1,25};$$

— pentru convectoradiatoare:

$$Q = N \cdot n \cdot q_n \cdot \left(\frac{\Delta t}{60}\right)^{1,36}.$$

În relații s-a notat: q_n — puterea calorică nominală pe element de încălzitor, kcal/h; n — numărul de elemente ale încălzitorului; N — numărul de încălzitoare; l — lungimea țevilor registrului;

$$\Delta t = \frac{t_i - t_r}{2{,}3 \cdot \lg\left(\frac{t_t - t_i}{t_r - t_i}\right)}$$

temperatura medie logaritmică, °C.

Cunoscînd debitul caloric și timpul de funcționare, se poate stabili energia termică absorbită (Q). Schema-bloc urmărită în programul întocmit pentru instalația de încălzire este dată de figura 1a, iar datele ce rezultă de la imprimantă este ilustrat cu un exemplu în tabelul 1 pct. a.

2.2. *Schimbătoare de căldură*

În acest caz, este vorba despre schimbătoarele de căldură cu transmiterea continuă a căldurii, fără producerea de reacții chimice și fără schimbarea stării de agregare a purtătorului secundar. Schimbătoarele de căldură de amestec, de asemenea, nu intră în discuție; la aceste aparate pierderile de căldură în mediul exterior fiind neglijabile, coeficientul de reținere este aproximativ unitar. În relațiile utilizate, s-a admis că procesele de transmitere a căldurii sînt staționare și au loc la o presiune constantă; în calcul se introduc temperaturile medii de intrare și ieșire și debitul mediu orar.

La întocmirea bilanțului pe schimbător, interesează energiile intrate și ieșite atît pentru fluidul secundar, cît și pentru cel primar. Ecuația de bilanț este de forma: Q_{1i} +

$+ Q_{2i} = Q_{1e} + Q_{2e}$. Cum debitul secundar nu se cunoaşte, se procedează astfel:

— se stabileşte căldura la intrare Q_{1i}, respectiv la ieşire Q_{1e} a fluidului primar şi, deci, cantitatea de căldură cedată de acesta: $Q_1 = Q_{1i} - Q_{1e} = G_1 \cdot c_{1m}\,(t_{1i} - t_{1e})$. Apoi, se calculează pierderile de căldură în schimbător Q_p, ţinînd seamă în mod corespunzător de coeficienţii daţi în tabele:

$$Q_p = \alpha S_{ext} \cdot (t_p - t_i).$$

După aceasta, se determină cantitatea de căldură primită de fluidul secundar:

$$Q_2 = Q_1 - Q_p = Q_{2i} - Q_{2e} = G_2 \cdot c_{2m}(t_{2e} - t_{2i}).$$

Măsurînd temperaturile de intrare şi ieşire a purtătorului secundar, se stabileşte debitul acestuia G_2, după care se determină căldurile de intrare Q_{2i}, respectiv de ieşire Q_{2e}, a purtătorului secundar. Se determină randamentul $\eta = Q_2/Q_{1i}$, coeficientul de reţinere $r = Q_2/Q_1$ şi coeficientul total de transfer de căldură $K = Q_1/S \cdot \Delta t_{med}$, kcal/°C · h · m², unde:

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_M - \Delta t_m}{2{,}3 \lg (\Delta t_M/\Delta t_m)}$$

este diferenţa de temperatură medie logaritmică.
În figura 1 se dă schema-bloc pentru programul întocmit, iar în tabelul 1 pct. b se prezintă datele ce rezultă de la imprimantă.

2.3. *Cazane*

La întocmirea programului de bilanţ s-au luat în consideraţie tipurile de cazane utilizate curent la microcentralele termice ale întreprinderilor. Ecuaţia de bilanţ este:

$$Q_T = Q_u + \Sigma Q_p.$$

Pentru întocmirea bilanţului pe cazan, se determină iniţial căldura intrată în cazan Q_T ca sumă a căldurilor: introdusă de combustibil Q_c, de apa de alimentare Q_a, de aer Q_L şi de aburul de injecţie Q_{inj}; aceste călduri se determină în modul următor:

$$Q_c = G_c \cdot (H_i + i_c); \quad Q_a = G_{ai} \cdot i_{ai}; \quad Q_L = G_c \cdot \beta \cdot V_0 \cdot i_L;$$

$$Q_{inj} = G_{inj} \cdot G_c \cdot i_{inj}.$$

Apoi, se stabileşte căldura utilă: $Q_u = G_{ae} \cdot i_{ae}$.
Pierderile termice ce apar în proces sînt:
— pierderi prin arderi chimice incomplete, date de relaţia:

$$Q_{ci} = 30{,}2 \cdot \mathrm{CO}\, \frac{\mathrm{C}}{0{,}536(\mathrm{CO_2} + \mathrm{CO}) \cdot 100}\, c_p;$$

— pierderi prin gaze arse, date de relaţia:

$$Q_{ga} = \left[0{,}32\, \frac{\mathrm{C} + \mathrm{S}}{0{,}536(\mathrm{CO_2} + \mathrm{CO})} + 0{,}46\, \frac{9\mathrm{H} + W + 100 \cdot G_{inj}}{100}\right] \cdot t_{ga} \cdot c_p + c_p \cdot G_{inj} + 600.$$

Procentele din diferitele substanţe cuprinse în relaţii se stabilesc prin analiza gazelor arse;
— pierderile prin conductibilitate, convecţie, radiaţie, se stabilesc din bilanţul pierderilor:

$$Q_{rc} = \Sigma Q_p - (Q_{ci} + Q_{ga}).$$

— pierderile prin apa ce circulă prin conductele de răcire şi apa evacuată prin purjă se neglijează, fiind nesemnificative în raport cu celelalte.

Prin măsurarea debitelor şi temperaturilor medii pe o şarjă şi prin analiza compoziţiei gazelor arse, se ajunge la energia intrată şi ieşită şi la principalele pierderi în cazane. Din ecuaţia de bilanţ se determină ΣQ_p şi, deci, se poate stabili apoi Q_{rc}, după care se poate calcula randamentul $\eta = (Q_u - Q_a)\,/\,(Q_T - Q_a)$.

În cazul cazanelor recuperatoare, relaţiile de calcul se simplifică. Astfel, căldura intrată devine: $Q_T = Q_G + Q_a$, unde Q_G este căldura sensibilă a gazelor arse aduse de la

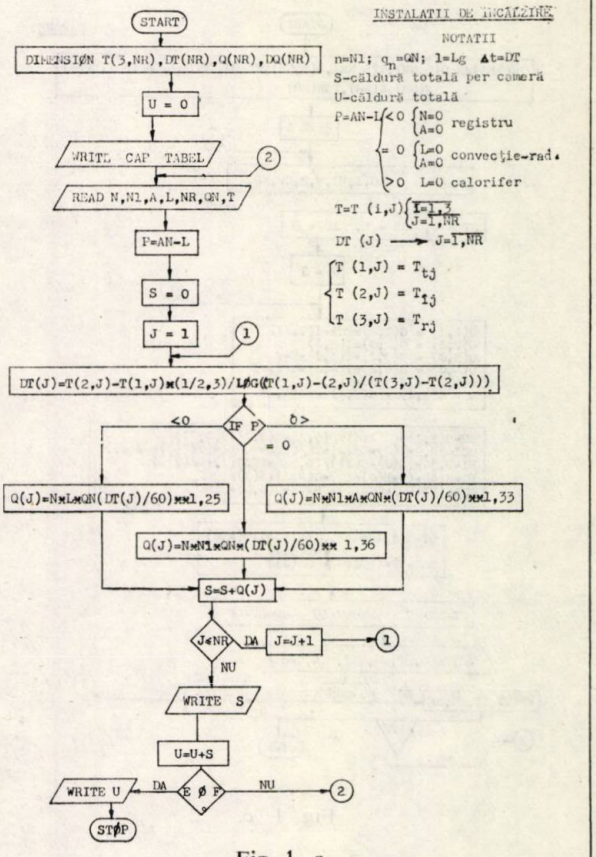


Fig. 1. a.

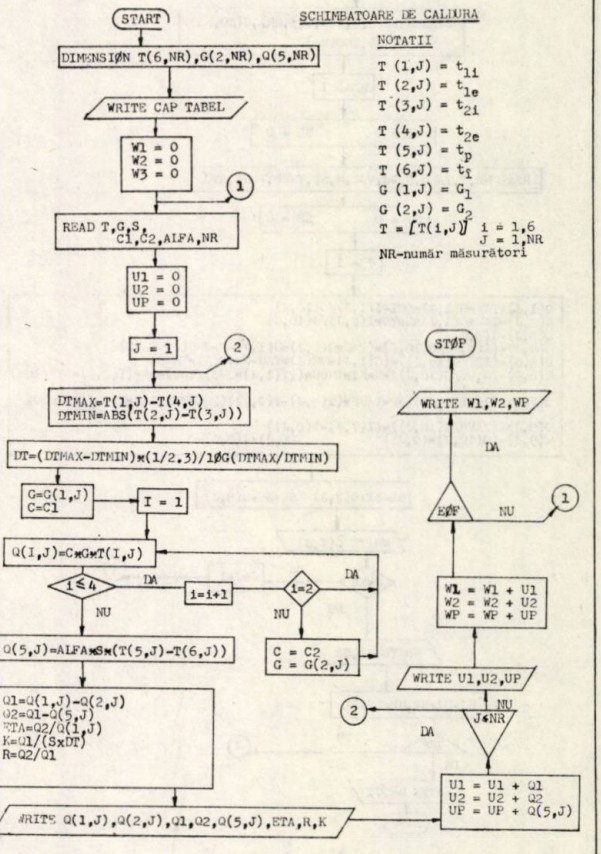


Fig. 1. b.

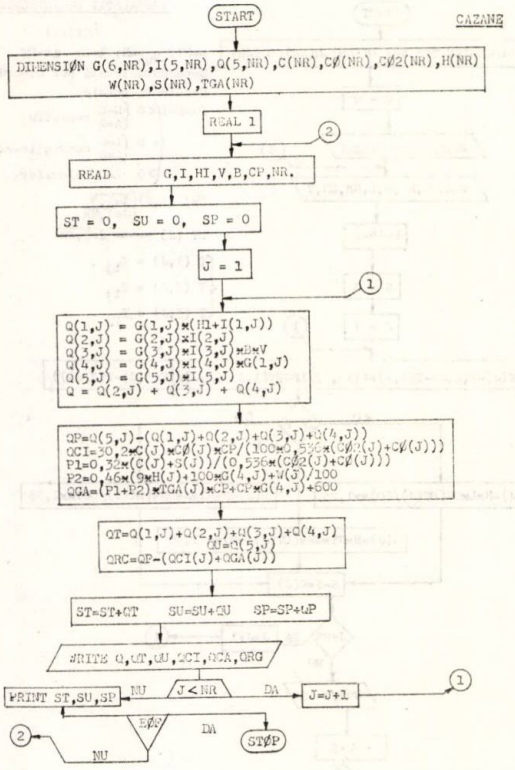


Fig. 1 c.

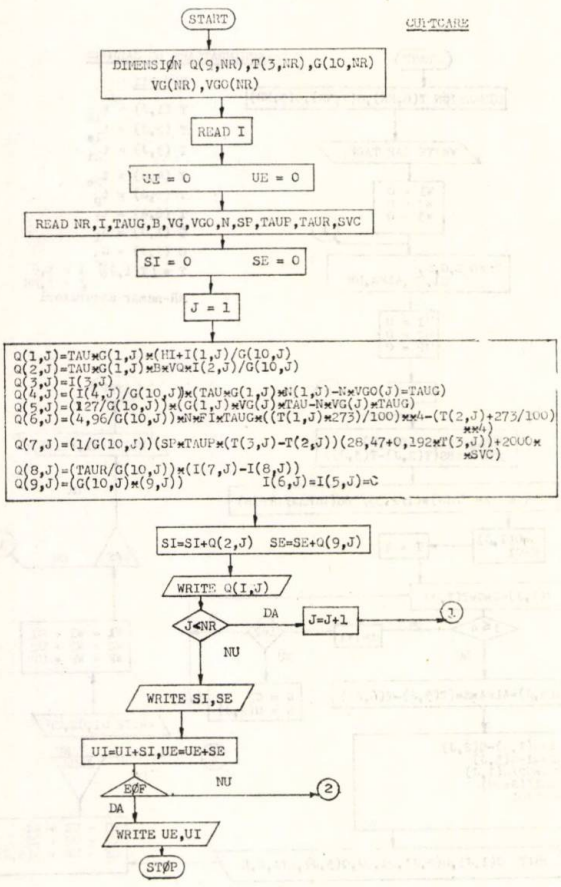


Fig. 1 d.

o sursă exterioară la intrarea în cazan; de asemenea, dintre pierderi $Q_{ci} = 0$.

În figura 1c, se dă schema-bloc pentru programul întocmit, iar în tabelul 1, pct. c se prezintă datele ce rezultă de la imprimantă.

2.4. *Cuptoare*

Se dă un program pentru bilanțul energiei termice la cuptoare fără recuperare. În cazul instalației dotate cu recuperare, bilanțul va cuprinde și recuperatorul, fără alte schimbări esențiale. Bilanțul se întocmește pe șarja introdusă în cuptor și pe kilogram de produs. Căldura introdusă în proces este dată de egalitatea:

$Q_i = Q_c + Q_L + Q_{Pi} + Q_{xi}$; fiecare din aceste călduri (a combustibilului, a aerului, a produsului, a dispozitivelor auxiliare) se determină astfel încît, în final, expresia căldurii introduse în proces este:

$$Q_i = Q_c + Q_L + Q_{Pi} + Q_{xi} =$$
$$= \frac{\tau G_c}{G_p}(H_i + i_c + \beta V_0 \cdot i_L) + i_{Pi} + i_{xi} \cdot G_x/G_p.$$

Căldura utilă se determină cu ajutorul relației:

$$Q_u = Q_{Pe} + Q_{xe} = (G_p \cdot i_{Pe} + G_x \cdot i_{xe}) / G_p.$$

Suma pierderilor este dată de următoarea expresie:

$$Q_p = Q_{ga} + Q_{ro} + Q_{ci} + Q_{rp} + Q_R =$$
$$= \frac{i_g}{G_P}\left(G_c V_g \tau - \sum n' V_{go} \cdot \tau_{go}\right) +$$
$$+ \frac{127}{G_p}\left(G_c V_g \tau - \sum n' V_{go} \cdot \tau_{go}\right) + \frac{4,96}{G_p} \sum n' \varphi \cdot \tau_{go} \cdot$$
$$\cdot \left[\left(\frac{t_{go} + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_a + 273}{100}\right)^4\right] + \frac{\tau R}{G_p} \cdot (i_{R_2} - i_{R_1}) +$$
$$+ \frac{1}{G_p}\left\{\left[S_p \tau_p (t_p - t_a)(28,47 + 0,192 \cdot t_p)\right] + 2000 \cdot S_{vc}\right\}$$

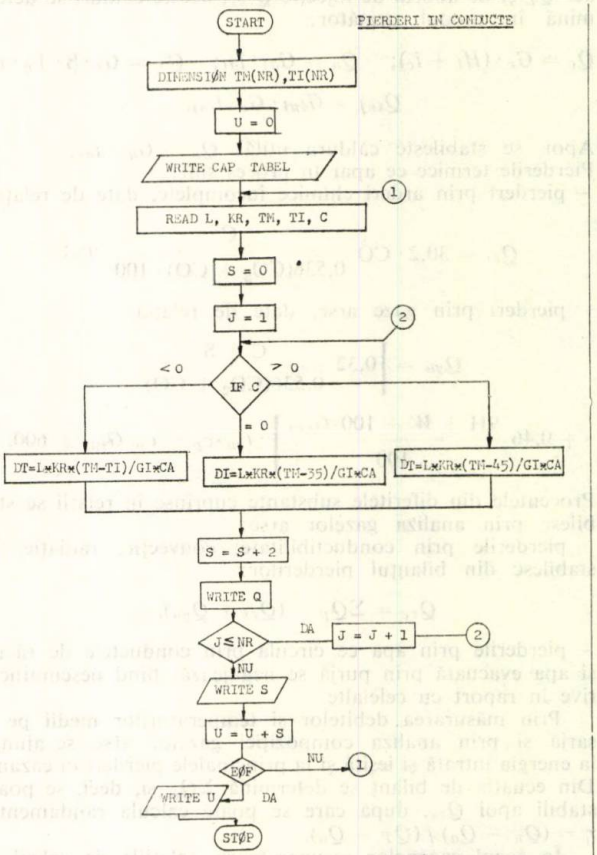


Fig. 1 e.

În figura 1d, se dă schema-bloc pentru programul întocmit, iar în tabelul 1, pct. d se prezintă datele ce rezultă de la imprimantă.

2.5. *Pierderile în conducte*

Transportul energiei termice prin conducte se efectuează cu pierderi, datorită diferenței de temperatură dintre apa de încălzire și temperatura mediului ambiant; el depinde de valorile coeficientului de transfer de căldură prin conductă. Aceste pierderi pot fi neglijate, în cazul conductelor de transport la distanță (conducte de abur, de apă caldă și de apă supraîncălzită, avînd o izolație corespunzătoare). Totuși, o verificare a calității izolației în acest caz poate fi făcută prin măsurarea debitelor și a temperaturilor de intrare și ieșire din conductă și stabilirea energiei termice pierdute prin transport:

$$Q_p = Q_i - Q_e = G_i i_i - G_e i_e.$$

Pierderile trebuie să aibă o valoare de circa 5°/km.

În cazul rețelelor interioare din cadrul sistemului bitubular, neglijarea pierderilor de căldură este admisibilă numai cînd răcirea apei în conducte are o influență redusă asupra pierderilor active (cazul distribuției inferioare). În cazul distribuției superioare, pierderile de căldură produc o creștere importantă a forțelor de circulație, situație care se ia în considerație. În acest caz, trebuie să se stabilească răcirea apei corespunzător pe tronsoane de conducte, tronsoanele fiind conductele cu debit și diametru constant; deci, la schimbarea izolației și temperaturii conducta se divide în tronsoane.

Cunoscînd debitul la punctul termic și măsurînd temperaturile pe conductă, se stabilesc pierderile Q_p în conductă și se află exact cantitatea de căldură la intrarea în consumator.

Programul pentru pierderile de căldură în conductă ține seamă de tipul conductelor, și anume:

— în cazul conductelor montate liber, pierderile în conducte sînt date de relația:

$$\Delta t_p = \frac{1 \cdot \alpha_R \cdot (t_m - t_i)}{G_i \cdot c_a}.$$

— în cazul conductelor montate în șanțuri, expresia pierderilor este următoarea:

$$\Delta t_p = \frac{1 \cdot \alpha_R \cdot (t_m - 35)}{G_i \cdot c_a}.$$

— pentru conducte neizolate în șanțuri, se obține:

$$\Delta t_p = \frac{1 \cdot \alpha_R \cdot (t_m - 45)}{G_i \cdot c_a}, \text{ unde } \alpha_R \text{ (kcal/°C.h.m).}$$

Pentru instalațiile de încălzire de la etaj, ca și în cazul instalațiilor monotubulare în care consumatorii sînt montați în serie, calculul pierderilor de căldură este necesar și se face de aceeași manieră.

În figura 1, e se dă schema-bloc pentru programul întocmit, iar în tabelul 1, pct. e, se prezintă datele ce rezultă de la imprimantă.

În final, pentru stabilirea bilanțului pe întreprindere se sumează pierderile de căldură ale obiectelor existente, rezultate din programele menționate și, scăzîndu-se din energia termică intrată Q_i în punctul termic, se află energia termică utilă pe întreprindere Q_{uT} și se stabilește randamentul global $\eta_g = Q_{uT}/Q_i$.

Tabelul 1

a. INSTALAȚIE ÎNCĂLZIRE

NR.	INCAPERE	TIP ÎNCĂLZITOR	N	n	Q_n, kcal/h	$\Delta T/60$, °C	a	t_i, °C	Q, kcal/h	ΔQ, kcal/h
L	Punct termic	C	1	4	128	0,42	0,97	18	678	166

b. SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ

Schimbător de căldură nr.	Q_{1i}, kcal/h	Q_{1e}, kcal/h	Q_1, kcal/h	Q_P, kcal/h	Q_2, kcal/h	η	r	K
1	618000	421000	197000	940	196060	0,32	0,995	330

c. CAZANE

Cazan nr.	Q_c, kcal/h	$Q_a + Q_l + Q_{inj}$, kcal/h	Q_T, kcal/h	Q_u, kcal/h	Q_{ci}, kcal/h	Q_{ga}, kcal/h	Q_{rc}, kcal/h
1	1041488	83163	1124651	655800	87905	178401	202545

d. CUPTOARE

Cuptor nr.	Q_c, kcal/h	Q_l, kcal/h	Q_{pi}, kcal/h	Q_{ca}, kcal/h	Q_{gi}, kcal/h	Q_{ro}, kcal/h	Q_{rd}, kcal/h	Q_R, kcal/h	Q_{pe}, kcal/h
1	8271	131	10	5611	763,5	489,8	207	100	7061,3

e. PIERDERI CONDUCTE

Conductor nr.	G_i, kg/h	l, m	T_i, °C	T_m, °C	ΔT_p, °C
1	230	5	18	60	45,7

Concluzii

1. S-au dat programe de bilanț pentru principalii consumatori termici prevăzuți în normative.

2. Aplicarea acestor programe permite o scurtare considerabilă a timpului de calcul și o analiză a influenței parametrilor variabilelor asupra valorii pierderilor termice din agregatele considerate.

Anexă. În lucrare s-au utilizat următoarele notații:

Q — debit caloric, kcal/h
t — temperatura, °C
c — căldura specifică, kcal/°Ckg
i — entalpia, kcal/kg, respectiv, kcal/Nm³
G — debit masic, kg/h, respectiv, Nm³/h
H_i — puterea calorică inferioară a combustibilului, kcal/kg, respectiv, kcal/Nm³
S — suprafața, m²
l — lungimea, m
V — volumul, m³
t_p — temperatura peretelui schimbătorului
c_p — căldura specifică la presiune constantă
S_p — suprafețe izobare
V_o — volumul de aer umed teoretic necesar arderii
a — coeficient de corelație ce ține seamă de numărul de elemente și de modul de fixare a caloriferului
α — coeficient parțial de transfer de căldură de la suprafața schimbătorului
β — coeficient de exces de aer
φ — coeficient de diafragmare dat în funcție de grosimea peretelui cuptorului și dimensiunile deschiderii
τ — durata
K — coeficient de transmitere a căldurii

Indicii utilizați au următoarea semnificație:

n — nominal
u — util
T — total
p — pierderi
G — general
$\hat{i}$ — încăpere
t — tur
r — retur
1 — fluid primar
2 — fluid secundar
i — intrare
e — ieșire
ext — exterior izolație
c — combustibil
a — apă
inj — abur injectat
L — aer
P — produs principal
x — dispozitiv auxiliar
R — apă răcire
n' — numărul orificiilor identice
g — gaze arse
M — maxim
m — minim
med — mediu
go — gaze prin orificii
ci — arderi chimice incomplete
VC — vatra cuptorului

Procente ale diferitelor substanțe aflate prin analiza gazelor arse și anume:

C — cărbune
S — sulf
CO — oxid de carbon
CO_2 — bioxid de carbon
SO_2 — bioxid de sulf
H — hidrogen
W — procente umiditate

Bibliografie

1. Murgu, Z., Tvardochlib, E., Sufaru, Gh., Murgu, A Modelarea bilanțurilor energetice, Rev. chim., nr. 12, 1976.
2. Bratu, E. A. Operații și utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1960.
3. Dimo, P. Programarea în Fortran, Ed. didactică și pedagogică București, 1971.
4. Rietschel, H., Raiss, W. Tehnica încălzirii și ventilării. Ed., tehnică, București, 1967.

ZAIRA MURGU,
EMANOIL TVARDOCHLIB,
GHEORGHE SUFARU,
DUMITRU MURGU

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A COPOLIMERULUI ALTERNANT ACETAT DE VINIL — ANHIDRIDĂ MALEICĂ

BREVET R.S.R. Nr. 62698

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea copolimerului alternant acetat de vinil — anhidridă maleică în prezență de radicali liberi.

Copolimerii alternanți ai acetatului de vinil cu anhidridă sînt solubili în apă (polielectroliți) și se folosesc în special în industria textilă la impregnări, apretări (înlocuitor al amidonului), adezivi etc.

Procedeul prezentat constă în adăugarea în mai multe rații sau continuă a acetatului de vinil la soluția de anhidridă maleică. Reacția are loc în mediu eterogen, la temperatura de 60 — 120°C, de preferință 70 — 100°C.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— obținerea unui copolimer perfect alternant (1:1) cu masă moleculară crescută;

— obținerea unui copolimer pur lipsit de homopolimerul acetatului de vinil;

— obținerea unui copolimer necolorat (pulbere albă);

— reacția de copolimerizare este ușor de controlat din punct de vedere termic.

Dosar nr.: 78 674
Data înregistrării: 06.05.1974
Data publicării: 25.11.1977
Int. Cl.²: C 08 F 22/06
C 08 F 22/14

Titular:
Combinatul petrochimic
Brazi

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA DERIVAȚILOR 2-MERCAPTO-4,6-BIS-ALCHILAMINO-S-TRIAZINELOR

BREVET R.S.R. Nr. 62605

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea 2-mercapto-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor, substituite în minimum o grupă amino, cu cel puțin un radical organic, pornindu-se de la halogen-derivații corespunzători.

Procedeul pentru fabricarea 2-mercapto-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor constă în mercaptarea 2-clor-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor în prezența unui emulgator. Reacția are loc în mediu apos, la cald. Mercaptarea se realizează cu un amestec de sulf și hidroxid de sodiu, prin fierbere la reflux și este urmată de filtrare, eterificare, spălare și uscare.

Aplicarea invenției prezintă avantajul că prepară agentul de mercaptare, sulfura de sodiu, chiar în reactor, eliminînd faza de dizolvare și pregătire a acestuia. De asemenea se scurtează durata procesului tehnologic.

Dosar nr.: 73 301
Data înregistrării: 25.12.1972
Data publicării: 22.11.1977
Int. Cl.²: C 07 D 249/00

Titular:
Combinatul petrochimic
Pitești.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Perspectivele industriei petrochimice în ceea ce privește monomerii necesari industriei de fibre sintetice

Industria petrochimică, cea mai mare subramură a industriei chimice, atît din punctul de vedere al efortului de investiții, cît și al valorii producției rezultate, s-a caracterizat în ultimele trei decenii printr-un ritm de creștere a producției neîntîlnit în alte subramuri ale industriei chimice, datorită faptului că ea este principala, și în multe cazuri unica sursă de materii prime pentru industria cauciucului sintetic, a materialelor plastice, a fibrelor sintetice, a lacurilor și vopselelor, a detergenților, precum și principala producătoare de combustibili și lubrifianți.

De aceea, dinamica producției industriei petrochimice a fost determinată, în principal, de dinamica de creștere a producției subramurilor consumatoare de monomeri, solvenți etc. este și va continua să rămînă determinată de acest factor și în viitor.

Una dintre principalele subramuri consumatoare de produse petrochimice, atît ca tonaj, cît și ca valoare de întrebuințare, este industria de fibre sintetice.

Dintr-un studiu întocmit anul trecut în Anglia, a rezultat că în următorii zece ani consumul de fibre sintetice pe plan mondial îl va egala pe cel de bumbac.

La nivelul anului 1985 se apreciază că consumul mondial de fibre va atinge 32 mil. t. din care 45% vor reprezenta fibre sintetice, 45% bumbac, iar restul de 10% fibre celulozice și lînă. Această creștere urmează după o scădere a consumului și producției, care a avut repercusiuni mari în anii 1974—1976. Astfel, în anul 1976, Compania I.C.I. a redus vânzările de fibre sintetice cu 19 mil. dolari, compania Bayer cu 55 mil. dolari, compania Hoechst cu 72 mil. dolari, iar compania olandeză Akzo cu 122 mil. dolari.

În Franța compania Rhône-Poulenc a fost nevoită să reducă vînzările de fibre sintetice cu 73 mil. dolari, iar în Italia, compania Montedison a redus valoarea vînzărilor cu 196 mil. dolari. Aceste reduceri au generat modificarea unor instalații și dezafectarea altora.

În ultimii ani producătorii de fibre poliesterice și de țesături din fibre din țările vest-europene au fost supuși unei concurențe datorită importului de fibre poliesterice și de țesături fabricate în Orientul Îndepărtat, unde au fost puse în funcțiune numeroase instalații, cu ajutorul cărora se produc 25% din producția totală de fibre poliesterice. Vechii producători, și anume S.U.A., Japonia și țările vest-europene, sînt puși în situația de a face față unei concurențe și mai puternice în viitor. Conform unei estimări recente „marii producători" vor realiza pînă în anul 1985 35% din producția mondială de fibre poliesterice. Industria de fibre poliesterice a vechilor producători, conform acelorași estimări, riscă să fie dezafectată dacă importul de fibre poliesterice și de țesături din aceste fibre va cunoaște un indice de creștere anual mai mare de 15%. Din toate studiile de prognoză efectuate în ultimii ani a rezultat că dintre toate fibrele sintetice cele poliesterice vor ocupa mult timp primul loc, datorită calităților pe care le au, cu mențiunea că se vor extinde fibrele poliesterice texturate. Consumul anual de fibre poliesterice pe locuitor variază de la o regiune la alta, atingînd 7 kg în S.U.A. 3 kg în țările vest-europene și 0,9 kg, medie mondială.

Creșterea consumului de fibre poliesterice pe plan mondial în ultimii ani a fost determinată și de prețul acestora în raport cu prețul fibrelor de bumbac. Astfel, în S.U.A, în urmă cu un deceniu un kilogram de fibre poliesterice costa de două ori mai mult decît un kilogram de fibre de bumbac. În anul 1972, prețul celor două fibre a fost egal, iar în prezent prețul fibrelor poliesterice este de numai 70% din cel al fibrelor din bumbac. În țările vest-europene abia în anul 1976 prețul fibrelor poliesterice a ajuns să fie egal cu cel al fibrelor din bumbac.

Dacă în raport cu media de creștere anuală pe plan mondial de 4% indicele de creștere al producției de fibre poliesterice în următorul deceniu se prevede a fi de numai 2—3%/an, acestea își vor găsi o întrebuințare tot mai mare datorită faptului că se prevede ca în viitorul apropiat să se realizeze fibre sintetice cu proprietăți cît mai apropiate de cele ale fibrelor naturale și cu o rezistență sporită.

La nivelul anului 1980, experții estimează că producția mondială de fibre poliesterice va atinge 6 mil. t. ceea ce reprezintă circa 20% din producția mondială totală de fibre (naturale, artificiale și sintetice).

Din aceleași studii rezultă că în anul 1985 producția de fibre poliesterice va atinge pe plan mondial 9 mil. t. ceea ce va reprezenta 28% din producția mondială de fibre.

Din examinarea prognozelor prezentate rezultă că industria petrochimică își va dezvolta într-un ritm mai susținut producția de etilenglicol și de acid tereftalic sau de dimetiltereftalat întrucît fibrele poliesterice vor fi mai solicitate decît cele poliamidice și polinitrilacrilice.

Evoluția producției de săpunuri și detergenți

Pe baza unui studiu recent privind evoluția producției de săpunuri și detergenți pe plan mondial, a rezultat că producția acestora a scăzut de la 20,5 mil. t. în 1974 la 20,2 mil. în 1975, datorită, în special recesiunii economice din țările vest-europene.

La nivelul anului 1982, producția mondială de săpunuri și detergenți se apreciază că va atinge 25 mil. t., consumul pe locuitor urmînd a crește sensibil în Asia, Africa și America de Sud.

Producția mondială de agenți de spălare, exprimată în mii tone, pe sortimente și regiuni geografice în anul 1975 a fost următoarea:

Zone geografice	Săpunuri	Detergenți pe bază de:			Total	1975/1974
		săpun,	sintetice,	alții		
Europa de răsărit	1166,2	140,0	1063,2	41,8	2411,2	+5,8%
Europa de vest	751,3	101,6	4129,8	804,3	5787	—5,4%
America de Nord	646	7	5170	430	6253	
America Centrală	291,3		453	29,4	774,1	+4,6
America de Sud	784,1		497,7	12,6	1294,4	+2,0
Oceania	76,3	10,9	165,4	34,9	287,5	—6,8
Africa	712,8	7,2	194,4	13,0	927,4	+8,2
Asia	1292,6	9,1	1124,6	70,0	2496,3	—5,3

Așa cum rezultă din tabel, după Africa, unde consumul anual pe locuitor este foarte redus (2,3 kg/an) și care prezintă un indice de creștere anual de 8,2%, țările socialiste din răsăritul Europei prezintă cel mai mare indice de creștere a producției, în timp ce în țările vest-europene producția de detergenți este în scădere, ca urmare a crizei economice prin care trec aceste țări.

tehnico-științifice

Sistem de recuperare a bioxidului de sulf

Agenția pentru protecția mediului înconjurător (E.P.A.) din S.U.A. a dat în funcțiune un sistem pentru controlul poluării cu SO_2, care va permite reducerea acestuia la sulf de calitate superioară. Acest sistem, care este o combinație între procedeul Davy Powergas —Wellman Lord, de recuperare a bioxidului de sulf, și procedeul Allied Chemical, de reducere a acestuia, a fost verificat în laboratoarele de cercetare ale E.P.A. Instalația experimentală, amplasată pe lîngă centrala termoelectrică Mitchell din statul Indiana de Nord — S.U.A., poate purifica anual 12 000 t gaze, producînd zilnic 25 t sulf și 3—4 t sulfat de sodiu ca purje. Sulful va fi utilizat ca materie primă în instalațiile de acid sulfuric, iar sulfatul de sodiu, în industria hîrtiei. Emisia de SO_2 va fi redusă cu 91%; sulful va fi de calitate superioară, iar costurile de operare vor fi de numai 77% din maximumul posibil.

Amine utilizate drept catalizatori

Societatea Pennwalt a anunțat că a pus la punct fabricarea unei *bis-terț*-amine care poate fi utilizată drept catalizator în mod obișnuit, împreună cu altă amină, pentru obținerea spumelor de uretani cu flexibilitate și elasticitate foarte mari. Acest catalizator, denumit Penncat PDF, se utilizează la fabricarea anumitor spume de uretani, ca de exemplu cele folosite în industria de automobile sau acolo unde se cer produse cu proprietăți mecanice ridicate sau care îmbătrînesc greu în atmosferă cu umiditate ridicată.

O nouă fibră rezistentă la foc

În S.U.A., societatea Hoechst Fibers Industries a pus la punct fabricarea unei fibre poliesterice rezistentă la foc. Comercializată sub denumirea de Trevira 271, aceasta se fabrică din polimeri tereftalici care au fost modificați prin includerea în însăși structura polimerului a substanțelor antiinflamabile.
Așadar, acestea fac parte integrantă din polimer și nu sînt aplicate la faza de finisare sau introduse în soluția de fibre. Trevira 271 a trecut cu succes testele efectuate conform standardelor guvernamentale FF_3 — 19/71 și FF_5 — 19/74, precum și testul Ames referitor la eventuala acțiune cancerigenă a acesteia. Costul este apreciat la 80 cenți/lb, față de 60 cenți/lb pentru poliesterul ce nu conține substanțe antiinflamabile.
Noua fibră se poate fabrica în instalația existentă de la Spartanburg, Carolina de Sud.

Procedeul F.E.E. pentru tratarea efluenților

Fartow Effluent Engineering (F.E.E.) din Anglia a elaborat, în colaborare cu Tade and Lyle, un procedeu de prelucrare a efluenților, care conțin carbohidrați în cantitate ridicată, în proteine unicelulare. Procedeul constă în următoarele faze principale: efluentul este mai întîi pasteurizat sau sterilizat, după care este introdus într-o cultură special selectată, unde are loc fermentarea, care este condusă la $pH = 4$ și la 35°C. Cultura transformă carbohidrații solubili, iar proteinele unicelulare se separă și se usucă.
În prezent, societatea F.E.E. cercetează și alți efluenți de natură similară, cărora li se poate aplica noul procedeu.
În Anglia, la Bassettas, societatea Fartow Effluent Engineering construiește o instalație care va lucra după acest procedeu, cu o capacitate anuală de 500 t proteine, care urmează să intre în funcțiune la sfîrșitul acestui an.

Procedeul Mitsui de fabricare a toluidinei

Societatea niponă Mitsui Petrochemical a început să producă la scară industrială *m*-toluidină, aplicînd un procedeu nou, care utilizează ca materie primă *m*-crezolul.
În procedeele obișnuite, *m*-toluidina se fabrică prin nitrarea toluenului, cînd rezultă concomitent ca subproduse *p*-toluidină și *o*-toluidină.
Dezavantajele majore ale unor asemenea procedee constau în randamente scăzute, dar mai ales în obținerea unor subproduse mult mai puțin solicitate decît *m*-toluidina.
Procedeul cercetat și pus la punct de Mitsui folosește ca materie primă *m*-crezolul și permite obținerea independentă numai a *m*-toluidinei. Deși randamentele nu sînt prea ridicate, obținerea numai a produsului de bază, rezolvîndu-se totodată și problemele de poluare, constituie avantajul principal care a dus la industrializarea noii metode într-o instalație de 2 000 t/an.
De asemenea, se are în vedere trecerea în curînd la fabricarea pe scară industrială și a N-etil-*m*-toluidinei și N,N-dietil-*m*-toluidinei.

Alcool etilic din celuloză

Societatea americană Gulf Oil Chemicals și cea japoneză Nippon Mining au studiat și au dezvoltat în comun un procedeu de fabricare a etanolului din celuloză via glucoză. Cercetările au durat șase ani și s-au dezvoltat la fază de laborator și apoi într-un pilot care a funcționat la Kansas, circa 2 ani.
În prezent, se elaborează proiectul de execuție pentru o instalație industrială cu o capacitate anuală de circa 95 000 t.

Fosfatul de potasiu, un îngrășămînt cu largi perspective de utilizare

În ultimii ani se recunoaște tot mai mult importanța fosfatului de potasiu ca îngrășămînt de primă necesitate, datorită avantajelor pe care le prezintă în comparație cu alte îngrășăminte complexe și anume:
— fosfatul de potasiu nu conține elemente nenutritive care, introduse în sol, în anumite condiții climatice și pedologice, se pot acumula provocînd efecte negative asupra culturii cerealelor;
— indicele de săruri, care constituie un indicator cantitativ al tendinței unor îngrășăminte de a „arde" plantele și care se determină prin compararea efectului îngrășămîntului respectiv cu cel al unei soluții de azotat de sodiu asupra presiunii osmotice a unei soluții de sol, considerîndu-se efectul soluției de azotat de sodiu = 100, are valoarea cea mai mică în cazul fosfatului de potasiu, în comparație cu toți ceilalți fosfați folosiți ca îngrășăminte.
Aceste două avantaje au determinat un interes crescînd pentru utilizarea fosfatului de potasiu și, îndeosebi, a polifosfatului de potasiu ca îngrășămînt pentru cereale, în fazele inițiale de creștere. Rezultatele cele mai bune s-au obținut în cazul culturilor de soia.
Extinderea utilizării polifosfatului de potasiu în agricultură a fost multă vreme frînată de inexistența unui procedeu economic pentru fabricarea acestuia.
În anul 1972, Compania nord-americană Pennzoil Chemical din Houston a trecut o instalație de acid fosforic pe producția de polifosfat de potasiu. În acest scop, în reacție, alături de acidul sulfuric și de roca fosfatică, se introduce și bisulfat de potasiu obținut separat prin atacul clorurii de potasiu cu acid sulfuric. Din proces rezultă în soluție acid fosforic și fosfat de potasiu, acesta din urmă fiind separat prin precipitare cu metanol. În afara unui acid fosforic purificat, din instalație se obține și un fosfat monopotasic de tipul 0—46—30, denumit comercial K — Phos, din care se pot obține o serie de polifosfați de potasiu, ca, de exemplu, 0—60—30 sau 0—50—40.
Anii care s-au scurs de la punerea în funcțiune a primei instalații de fosfat monopotasic au permis realizarea unor perfecționări tehnologice care duc la reducerea costului acestui îngrășămînt. Astfel, precipitarea cu metanol a fost abandonată și înlocuită cu un alt procedeu care permite și obținerea unui acid fosforic cu un conținut foarte redus de fluor.
În prezent, prin procedeul Pennzoil se obține un fosfat monopotasic în soluție

cu compoziția 0—24—6 și un acid fosforic cu un conținut foarte redus în fluor, care este supus amonizării în vederea obținerii unui îngrășământ solid de tipul 8—48—12.

Pentru fabricarea bisulfatului de potasiu se folosesc cantități echimoleculare de acid sulfuric și clorură de potasiu care se introduc într-un prim reactor, din care, după amestecare, sînt deversate continuu prin cădere liberă în cel de-al doilea reactor. Temperatura de reacție este controlată continuu și menținută între 110 și 115°C. De aici, masa de reacție este trecută într-un cristalizor sub vid, în care cristalizează bisulfatul de potasiu. Cristalele formate sînt separate de șlam pe un filtru, pe care apoi sînt spălate. Apa de spălare și filtratul sînt reintroduse în primul reactor.

Bisulfatul de potasiu separat de pe filtru poate fi utilizat ca atare, în stare umedă, la fabricarea de K-Phos sau poate fi uscat pentru depozitare.

Acidul clorhidric degajat din reactoare și din cristalizor este recuperat în stare anhidră sau sub formă de soluție.

În aceeași instalație se poate fabrica și bisulfat de potasiu sub forma unui șlam fluid, care poate fi folosit ca atare la prepararea K-Phos.

În această variantă tehnologică la atacul unei molecule de clorură de potasiu se folosesc două molecule de acid sulfuric, iar produsul rezultat nu este supus uscării. Temperatura de reacție este de 120—150°C.

Fabricarea K-Phos are loc într-o instalație convențională de acid fosforic, la care se adaugă instalația pentru prepararea bisulfatului de potasiu. Acidul sulfuric și roca fosfatică se introduc în primul compartiment al unui reactor cu mai multe compartimente, iar bisulfatul de potasiu în al doilea compartiment. Dacă se folosește bisulfatul de potasiu solid, uscat, el poate fi introdus direct în reactor; dacă se folosește bisulfat de potasiu umed, el trebuie diluat cu apa de spălare de la filtrul de ghips și apoi este introdus în reactor. Din reacție rezultă fosfat monopotasic, acid fosforic, sulfat de calciu dihidrat și fluosilicat de potasiu.

În proces se urmărește cu atenție temperatura de lucru, pentru a se asigura formarea unor cristale de ghips într-o formă ușor filtrabilă.

Din reactorul policompartimentat, în care masa de reacție trece dintr-un compartiment în altul, aceasta este trecută apoi la filtrare, pentru separarea cristalelor de sulfat de calciu și de fluosilicat de potasiu. În filtrat rămîn acidul fosforic și fosfatul monopotasic. Cristalele de pe filtre sînt spălate în apă, care se folosește apoi la diluarea bisulfatului de potasiu. Din filtrat, fosfatul de potasiu se separă de acid fosforic fie printr-un concentrator, fie printr-un granulator, soluțiile reziduale fiind reintroduse în reactor. De obicei, cei doi compuși din soluție nu se separă ci se supun amonizării, pentru obținerea unui fosfat de amoniu și potasiu.

Formarea fluosilicatului de potasiu ca subprodus care provoacă pierderi din potasiul introdus în instalație constituie și un avantaj și un dezavantaj: cristalele de fluosilicat formate în timpul acidulării rocii fosfatice sînt mai mici decît cele de ghips, dar se filtrează împreună cu acesta, conținutul în fluosilicat de potasiu al ghipsului uscat variind între 3 și 4%. Avantajul formării fluosilicatului constă în faptul că peste 75% din fluorul existent în roca fosfatică se elimină sub formă de cristale, limitîndu-se astfel impurificarea acidului fosforic cu fluor. Din această cauză, în procedeul K—Phos, conținutul în fluor al acidului fosforic variază între 0,25 și 0,4%, față de 1,5 și 1,8% cît rezultă în procedeele convenționale de fabricare a acidului fosforic.

De asemenea, prin formarea fluosilicatului de potasiu nu mai apar în instalație emisiuni detectabile de acid fluorhidric sau de tetrafluorură de siliciu. Problema pierderilor potasiului sub formă de fluosilicat de potasiu, cu toate avantajele descrise, rămîne deschisă întrucît sărurile de potasiu sînt scumpe. Întrucît nu s-a putut evita combinarea potasiului cu fluorul, s-a încercat reducerea acestor pierderi prin folosirea unor roci fosfatice cu un conținut cît mai scăzut de fluorură, întrucît cealaltă cale posibilă, și anume recuperarea potasiului din precipitat, ridică problema separării fluosilicatului de potasiu de sulfatul de calciu, operație scumpă, care necesită un consum mare de energie și deci care nu este economică.

Cu toate acestea, cercetări intense au permis Companiei Pennzoil să elaboreze un procedeu nou care permite separarea fluosilicatului de potasiu de sulfatul de calciu, pentru valorificarea simultană a potasiului și fluorului. Noul procedeu folosește o acidulare convențională a rocii fosfatice pentru a se obține un acid fosforic cu un conținut redus de fluor, denumit acid K și folosit la fabricarea unor soluții de fosfat de potasiu de tipul 0—24—8, denumite K-Phos. Din acest motiv, noul procedeu a fost denumit procedeul SAFE (Sequențial Acidulation Fluoride Elimination).

În procedeul SAFE roca fosfatică amestecată cu nisip și soluțiile de la reciclare conținînd fosfat monopotasic sînt amestecate cu ghips, cu formare de fosfat monocalcic. Fluorul existent în rocă reacționează cu bioxidul de siliciu și ionii de potasiu, cu formare de fluosilicat de potasiu insolubil, care este separat prin centrifugare.

După separare, fluosilicatul de potasiu este tratat cu hidroxid de calciu, cu formare de fluorură de calciu, hidroxid de potasiu, bioxid de siliciu și apă. Amestecul de reacție este trecut printr-un vas de maturare și apoi este supus filtrării.

În această ultimă operație se separă bioxidul de siliciu, alte impurități provenite din roca fosfatică și mici cantități de ghips provenit în masa de reacție din reciclarea soluțiilor, filtratul rămînînd o soluție purificată de fosfat monocalcic.

Această soluție este tratată cu acid sulfuric, cu formare de sulfat de calciu hemihidrat sau dihidrat, precum și de acid fosforic cu un conținut redus de fluor, care este separat prin filtrare folosind tehnologia uzuală de la fabricarea acidului fosforic.

Acidul fosforic rezultat, denumit și acid K, cu compoziția 0—33—0,3, poate fi folosit ca atare, iar ghipsul este suficient de pur pentru a putea fi comercializat.

În procedeu, acidul K este folosit la atacarea rocii fosfatice, cu formarea de fosfat monocalcic în soluție. La această soluție se adaugă bisulfatul de potasiu, cu formare de K-Phos în soluție (0—24—8), sulfat de calciu și fluosilicat de potasiu. O parte din acidul K este reciclat.

Din descrierea făcută rezultă că între procedeul SAFE și procedeele convenționale de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă sînt diferențe mici, care de fapt permit trecerea fabricației de acid fosforic pe fosfat monopotasic cu minimum de investiții suplimentare.

În procedeul SAFE, acidul fosforic rezultat după filtrare într-o instalație convențională este tratat mai departe cu silice și soluție reciclată de K-Phos. Datorită faptului că în această soluție există potasiu, majoritatea fluorului prezent în acid se precipită sub formă de fluosilicat de potasiu, care după separare prin centrifugare se tratează cu hidroxid de calciu, pentru recuperarea potasiului și a fluorului.

După completarea procedeului SAFE cu recuperarea fluosilicatului de potasiu din acid, Compania Pennzoil a denumit această variantă tehnologică procedeul SAFER.

Datorită faptului că în această ultimă variantă tehnologică numai fluorul din acidul fosforic este recuperat și nu și cel introdus cu roca fosfatică la atacul acesteia cu acid „K", noua variantă reduce cu două treimi conținutul în fluor al produsului finit.

Un procedeu combinat pentru obținerea amoniacului și a metanolului din fracțiuni petroliere grele reziduale

Gazul de sinteză obținut prin reformarea cu vapori de apă a hidrocarburilor inferioare sau prin oxidarea parțială a fracțiunilor petroliere grele constituie o materie primă care servește la fabricarea a numeroase produse chimice, dintre care cele mai importante sînt metanolul, amoniacul și oxoalcolii.

Raportul dintre cei trei componenți ai gazului de sinteză, și anume hidrogen, oxid de carbon și bioxid de carbon, variază în limite largi, în funcție de metodele de obținere ale hidrocarburilor folosite și de produsul finit pentru care sînt destinate.

Astfel, în cazul în care gazul de sinteză este destinat fabricării amoniacului, în-

treaga cantitate de oxid de carbon trebuie eliminată, pentru a obține un raport hidrogen: oxid de carbon maxim, situație în care se preferă ca materie primă metanul sau hidrocarburile inferioare, la care raportul hidrogen-carbon este mai mare. În condițiile actualelor prețuri, metanul este de preferat, folosirea de hidrocarburi petroliere fiind indicată atunci cînd metanul nu este disponibil. La utilizarea metanolului și a oxoalcoolilor, respectiv în cazurile în care oxidul de carbon este reactantul principal, se recurge la folosirea de fracțiuni petroliere grele ca materie primă, întrucît în acestea raportul hidrogen-carbon este mai mic. Compania Vebachemie din R.F.G. a pus în funcțiune, la Gelsenkirchen, o instalație pentru obținerea gazului de sinteză cu un grad înalt de flexibilitate, folosind reziduuri petroliere pentru obținerea amoniacului, a metanolului și a oxoalcoolilor.

Deși aspectele teoretice ale unei producții combinate de metanol, amoniac și oxoalcooli sînt de mulți ani discutate în literatura de specialitate cu argumente pro și contra, singura instalație industrială integrată care și-a dovedit eficiența de-a lungul a 5 ani de exploatare este cea menționată.

În anul 1969, compania Veba Chemie a hotărît construcția unei instalații de gaz de sinteză care să asigure funcționarea unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 1 400 t/zi, a unei instalații de metanol cu o capacitate de producție de 600 t/zi, precum și a unei instalații de oxoalcooli care să preia 240 000 Nm^3 gaze de sinteză. Metanolul urmează să se realizeze prin procedeul Lurgi de joasă presiune, iar celelalte tehnologii alese au fost:

— separarea aerului — Messer Griesheim;

— oxidarea parțială a reziduurilor petroliere, Shell;

— eliminarea sulfului și a bioxidului de carbon, Rectisol Lurgi;

— conversia oxidului de carbon, Lurgi;

— spălarea cu amoniac lichid, Linde;

— sinteza amoniacului-Topsoe Uhde.

Cînd s-a trecut la realizarea instalației, capacitățile preconizate inițial pentru gazul de sinteză au fost adaptate pentru asigurarea unei flexibilități mai mari.

Instalația pentru producerea și condiționarea gazului de sinteză permite realizarea simultan a 1 215 t/zi amoniac și a 450 t/zi metanol. Capacitățile de producție inițial prevăzute pentru amoniac și metanol au rămas neschimbate, respectiv 1 400 t/zi amoniac și 600 t/zi metanol, iar pentru oxoalcooli nu s-a modificat capacitatea inițială, utilizarea integrală a celor două instalații finale (amoniac și metanol) nu este deci posibilă simultan, gradul de utilizare a acestora fiind determinat de conjunctura pieții.

Reziduurile petroliere grele, conținînd în medie 2,5% sulf, sînt gazeificate cu ajutorul oxigenului provenit de la instalația de separare a aerului comprimat la 66 at, și al vaporilor de apă. Din căldura reziduală a gazelor se obține un abur de 90 at. Negrul de fum rezultat în timpul procesului de gazeificare este separat și peletizat prin adaos de uleiuri grele. Peleții de negru de fum sînt fie redizolvați în fracțiunile grele folosite ca materie primă pentru obținerea gazului de sinteză, și deci reintroduse în circuit, sînt trimiși la o termocentrală de cărbune, amplasată în cadrul platformei.

În prima treaptă de spălare a gazului de sinteză prin procedeul Rectisol gazul de sinteză brut este desulfurat la un nivel de 0,1 p.p.m., iar gazul de sinteză destinat oxosintezei este purificat de bioxid de carbon pînă la un nivel de 0,5% bioxid de carbon. Gazul astfel purificat este amestecat cu gaze Claus, provenite de la rafinăria de pe platformă. O parte din gazul desulfurat rezultat de la prima treaptă de spălare Rectisol este trimisă la instalația de metanol, în timp ce restul este trimis la instalația de conversie a oxidului de carbon, care este echipată cu un saturator-desaturator. În această instalație concentrația de oxid de carbon este redusă la 3,5%, iar bioxidul de carbon format este redus la 2 p.p.m. în a doua fază de spălare Rectisol.

Cel de-al doilea circuit de gaze pentru sinteza metanolului este trecut printr-un absorber, de unde rezultă cu un conținut de bioxid de carbon de circa 1,5%. Frigul necesar unității de spălare Rectisol este generat de o instalație de frig cu amoniac, care acoperă și necesarul întregii instalații.

Compoziția gazului de sinteză se îmbunătățește după eliminarea bioxidului de carbon și a metanolului prin trecerea printr-o coloană cu site moleculare, în care are loc și absorbția celorlalți componenți nedoriți și, în special, a oxidului de carbon și a metanului, prin spălare cu azot care este comprimat la 50 at înainte de a fi expandat în absorber unde o parte din azot se condensează și este ca urmare folosit ca agent lichid de spălare. După adăugarea de azot la gazul de sinteză astfel purificat, pentru aducerea raportului hidrogen: azot la valoarea dorită, gazul de sinteză este comprimat la 230 at. și trimis în instalația de sinteză a amoniacului. Căldura reziduală rezultată de la sinteza amoniacului este folosită la generarea de abur de 90 at. Instalația de obținere, purificare și condiționare a gazului de sinteză permite obținerea simultană a trei gaze de sinteză cu compoziții și destinații diferite, așa cum rezultă din tabelul 1.

Procedeul descris, în care sinteza metanolului se integrează în cea de fabricare a amoniacului, prezintă o serie de avantaje atît pe fluxul de gaze, cît și pe cel de abur. Cele două circuite de gaze merg la sinteza metanolului, și anume: un gaz bogat în oxid de carbon, desulfurat și un gaz bogat în hidrogen și cu un conținut redus de bioxid de carbon, nu sînt amestecate înainte de a intra în instalația de sinteză. Trebuie menționat faptul că procesul de obținere a gazului de sinteză și cel de obținere a metanolului decurg la aceeași presiune, situație în care nu este necesar un compresor de gaz de sinteză; procesul permite, de asemenea, trimiterea gazelor cu un conținut redus de oxid de carbon la instalația de eliminare a bioxidului de carbon, fără a mai fi necesare utilaje și consum de energie pentru recomprimare. De altfel, necesarul de energie pentru sinteza metanolului este limitat la 35 kWh/t metanol, pentru comprimarea gazelor care circulă.

De-a lungul celor cinci ani de funcționare, s-a ajuns la concluzia că o instalație flexibilă de obținere a gazului de sinteză are o serie de avantaje în comparație cu una care debitează gazul de sinteză cu o compoziție constantă.

Datorită randamentului ridicat cu care este preluată căldura de reacție din reactorul tubular Lurgi pentru sinteza metanului, în care ca mediu de răcire se folosește apa fierbinte, conținutul în oxid de carbon al gazelor care circulă în reactor nu este limitat de pericolul de supraîncălzire a rectorului, dacă raportul H_2:CO și cel de H_2+CO_2: $CO+CO_2$ este mai mic de 2. Atîta timp cît raportul H_2:CO este mai mare decît 2, conținutul în oxid de carbon al gazelor care intră la sinteza metanolului se reglează prin creșterea proporției de gaze bogate în oxid de carbon, creștere care compensează pe deplin scăderea în activitate a catalizatorului.

Tabelul 1

	Gaze pentru oxosinteză	Gaze pentru metanol	Gaze pentru amoniac
Bioxid de carbon	$\leqslant$ 0,5% vol.	3,20% vol	$\leqslant$0,1% p.pm.
Oxid de carbon	$\geqslant$ 50% vol.	27,8% vol.	$\leqslant$ 1 p.p.m
Hidrogen	$\leqslant$ 48,5% vol.	$\leqslant$ 67,62% vol.	75,0% vol.
Metan		1,15% vol.	< 10 p.p.m.
Azot	$\leqslant$ 0,1 p.p.m.	0,09% vol.	25% vol.
Argon		0,14% vol.	< 30 p.p.m.
Hidrogen sulfurat	< 0,1 p.p.m.	< 0,1 p.p.m.	< 0,1 p.p.m.
Acid cianhidric	< 1,0 p.p.m.	< 1,0 p.p.m.	< 1 p.p.m.
Oxigen	nespecificat	nespecificat	< 1 p.p.m.
Heliu	nespecificat	nespecificat	< 0,1 p.p.m.
Metanol	nespecificat	nespecificat	< 0,1 p.pm·

Spre deosebire de această flexibilitate, la instalațiile care folosesc gaze de sinteză cu o compoziție constantă, la o scădere a activității catalizatorului nu se poate interveni decît fie prin creșterea temperaturii, fapt ce provoacă o accelerare a inactivării catalizatorului, fie prin creșterea vitezei de circulație a gazelor, situație în care compresoarele sînt solicitate suplimentar, cu un consum corespunzător sporit de energie.
În procedeul aplicat de Veba Chemie, menținerea randamentului în metanol, pe măsura dezactivării catalizatorului, se realizează prin creșterea proporției de gaz de sinteză brut înainte de trecerea acestuia prin secția de conversie a oxidului de carbon.
Durata de utilizare a primei șarje de catalizator a fost de 21 de luni, cu toate că gazele de sinteză au avut un conținut de sulf de 2—3 p.p.m. și uneori și 50 p.p.m. ceea ce a dus la otrăvirea catalizatorului de cupru. Cea de-a doua șarjă de catalizator funcționează de peste trei ani, fără să se observe vreo deficiență și fără să se constate formarea de etanol ca subprodus, ca urmare a creșterii proporției de oxid de carbon în gazele de sinteză. De asemenea, nu s-a observat nici formarea metanolului.
Toate aceste fenomene, precum și faptul că nu se formează hidrocarburi superioare se datoresc alegerii potrivite a materialelor de execuție a utilajelor, pentru a se împiedica formarea de carbonil de fier, care se descompune în reactor fierul depozitîndu-se astfel pe catalizator acționînd la rîndul său catalitic. Este cunoscut faptul că fierul are un rol de promotor în formarea metanului în sintezele Fischer-Tropsch.
Din punct de vedere energetic, sistemul de fabricație integrat folosit de Veba realizează, de asemenea, unele performanțe.
Astfel, generarea de abur în reactorul de metanol permite utilizarea integrală a căldurii de reacție de la sinteza metanolului. Astfel, în timp ce un reactor cu răcire rapidă, funcționînd în aceleași condiții, poate transfera apei 310 000 kcal/t metanol, ceea ce reprezintă 350 kg abur de 6 at, reactorul tubular Lurgi permite recuperarea a 1 040 kg abur de 40 at/t metanol.
După supraîncălzire la circa 350°C, acest abur este folosit la acționarea compresoarelor de recirculare a gazelor cu ajutorul unei turbine de contrapresiune și apoi este utilizat ca abur de medie presiune, de 20 at. O mică parte din abur este redus la 3 at și este folosit pentru distilarea metanolului.
La instalația de distilare a metanolului s-au realizat niște sisteme energetice integrate, care permit obținerea unei tone de metanol cu numai o tonă de abur. Întrucît sinteza amoniacului și cea a metanolului pot fi operate independent, cu toate că instalația pentru obținerea gazului de sinteză este comună, defecțiunile sau avariile apărute la una din instalațiile consumatoare nu au afectat-o pe cealaltă. Dimpotrivă, fiecare instalație dispune de o capacitate tampon care poate fi atinsă în cîteva minute, pentru a putea prelua mai multe gaze de sinteză în cazul unor avarii la celelalte instalații.

•cooperare-dezvoltare

Societatea americană GAF Corporation a început construcția primei instalații de polibutilentereftalat, amplasată în cadrul complexului său de la Calvert City — Kentucky. Aceasta va produce anual 41 000 t folosind ca materie primă butandiolul, fabricat pe aceeași platformă. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1980.

★

Societatea iugoslavă INA-Petrokemiya a semnat un contract de colaborare cu sucursala engleză a firmei Davy Powergas, în valoare de 35 mil. lire în vederea proiectării și livrării echipamentelor necesare pentru cinci fabrici ce urmează a se realiza în cadrul combinatului de îngrășăminte de la Kutina, în Croația. Acesta va avea în componența sa instalații pentru producerea a 1 500 t/zi acid sulfuric, după procedeul Davy, 500 t/zi acid fosforic, după metoda Fisons, 1 500 t/zi fosfat monoamoniacal și îngrășăminte granulate NPK după același procedeu, ca în cazul acidului fosforic, 450 t/zi acid azotic, după procedeul Grande Paroisse, și a 500 t/zi azotat de amoniu, după metoda Kaltenbach. Pentru fabricile de amoniac și de uree, fiecare cu o capacitate zilnică de 1 360 t, nu s-a stabilit procedeul de fabricație.
Investițiile vor fi finanțate cu credit din Anglia.

★

În Anglia, la Beestoon, societatea C.J.B. realizează, în calitate de contractor principal care răspunde de proiectare, inginerie, livrare de echipament, asistență tehnică la montaj și punere în funcțiune, o nouă fabrică de pesticide, care va produce cu precădere Amitraz.
Investițiile se ridică la 7 mil. lire și se vor încheia la sfîrșitul acestui an.

★

Societatea Arthur McKee, specializată în construirea instalațiilor de electroliză, a semnat un contract cu Electrode Corp. pentru a asigura procedeul, proiectarea și engineeringul a două instalații, fiecare cu o capacitate zilnică de 40 t clor.
Acestea vor costa 20 mil. dolari fiecare și vor fi amplasate una în Argentina și alta în Brazilia. Darea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul acestui an.

★

United States Borax a început construcția celei de-a doua fabrici de acid boric de la Boron — California, pentru care sînt necesare investiții apreciate la 50 mil. dolari. În acest fel se va dubla capacitatea de producție a instalației de acid boric de pe platformă, dezvoltîndu-se totodată și producția de borat de sodiu.
Acest lucru a fost posibil ca urmare a extinderii și modernizării minei de minereuri cu bor de la Boron, prevăzut a se încheia în 1980.

★

Societatea elvețiană Process Engineering Co. a semnat un contract cu guvernul Keniei pentru construirea unui complex biochimic integrat, care să prelucreze anual 60 000 t melasă, precum și alte deșeuri agricole locale.
Combinatul, care va costa 150 mil. franci elvețieni, va fi amplasat la Kisumu, în apropierea lacului Victoria. Conform obligațiilor contractuale, P.E.C. răspunde de proiectarea, asistența tehnică la construcție și montaj, precum și de punerea în funcțiune, care va avea loc la începutul anului 1980. Complexul va avea în componența sa fabrici de alcooli, acizi organici și aditivi pentru hrană.

★

În Anglia, în cadrul complexului de la Hartlepool, societatea Steetley Chemicals a dat în funcțiune o nouă fabrică ce produce anual 40 000 t magnezie de calitate superioară, necesară industriei de materiale refractare pentru cuptoarele înalte.
Procedeul de fabricație este cel aplicat cu multe decade în urmă, și anume care utilizează apa de mare și dolomită, căruia i s-au adus unele perfecționări tehnice esențiale, cum ar fi eliminarea apei din pasta finală. Aceasta a condus la economii substanțiale de energie.

★

Societatea engleză I.C.I. a început construcția unei noi fabrici de 1,1,1 - triclor-

etan, amplasată în cadrul complexului de la Castner, —Kellner, Runcorn. Aceasta va avea o capacitate anuală de 100 000 t și va lucra după o nouă tehnologie elaborată de divizia Mond a Societății I.C.I. Producția va începe la jumătatea anului 1979.

★

Construcția combinatului de îngrășăminte complexe Titov Veles din R.S.F. Iugoslavia a intrat în fază finală, darea în funcțiune urmînd să aibă loc în curînd. Aici se vor produce anual 50 000 t acid fosforic și 150 000 t îngrășăminte complexe. Acidul sulfuric necesar se va aduce de la combinatul metalurgic Trepca. Costul întregului proiect a fost de 800 mil. dinari.

★

Societățile Mitsubishi Gas Chemical, cel mai mare producător nipon de metanol, și Daicel au început realizarea în comun a unei instalații de fabricare a acidului acetic după tehnologia Monsanto, bazată pe metanol.
Aceasta va avea o capacitate de 200 000 t/an și va intra în funcțiune în acest an.
Se prevede ca extinderea să se încheie în 1979. Investițiile se ridică la 6 miliarde yeni. De asemenea, se vor mai cheltui în plus încă 6 miliarde yeni pentru producerea monooxidului de carbon, a doua materie primă, alături de metanol, pentru fabricarea acidului acetic. Acesta se va obține prin gazeificarea reziduurilor petroliere, aplicînd tehnologia Ube Industries.

★

Libia își dezvoltă producția de amoniac și metanol prin construirea a noi instalații în cadrul combinatului de la Marsa el-Brega. Astfel, la sfîrșitul anului 1978, vor intra în funcțiune instalații care vor produce zilnic, fiecare, cîte 1000 t amoniac și, respectiv, metanol. Totodată Libia va începe să exporte o mare cantitate de metanol. Pe aceeași platformă se va realiza și o fabrică de uree, cu o capacitate zilnică de 1000 t, care va începe să producă la sfîrșitul anului 1979.

★

Societatea AB Celleco, componentă a grupului Alfa-Laval, va livra o instalație completă de bioxid de clor, pentru extinderea fabricii de celuloză de la Mönsteras — Suedia a firmei Södra Skogsägarna.
Aceasta va avea o capacitate de 13 t/zi și va lucra după metoda de reducere a cloratului de sodiu cu bioxid de sulf.
Darea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1979.

★

La sfîrșitul anului 1977, societatea franceză Litwin a semnat un contract cu firma Ina din R.S.F. Iugoslavia privind livrarea unei instalații de negru de fum, care va fi amplasată în cadrul combinatului petrochimic de la Kutina, singurul loc unde se fabrică acest produs. Aceasta va lucra după tehnologia J.M. Huber.
Contractul prevede dezvoltarea producției instalației existente de la 18 000 la 40 000 t/an și construirea unei noi instalații de 20 000 t/an. Pe aceeași platformă este în funcțiune o instalație veche, ce urmează a fi dezafectată odată cu intrarea în funcțiune a noii capacități prevăzută pentru începutul anului 1980.

★

În S.U.A., la Bayport — Texas, societatea elvețiană Lonza construiește o instalație pentru fabricarea de niacin-niacinamidă.
Aceasta este singura firmă care produce vitamina B complex utilizată ca adaos în hrana animalelor, în industria farmaceutică și pentru îmbogățirea alimentelor, și alta în funcțiune la Visp — Elveția.
Instalația de la Bayport va lucra după o tehnologie mult îmbunătățită, pusă la punct pe parcursul mai multor ani de cercetare.

★

În cadrul combinatului Boris-Kidric de la Lukavac — R.S.F. Iugoslavia —este în construcție o instalație de anhidridă maleică cu o capacitate anuală de 10 000 t care se realizează cu ajutorul tehnic al societății Scientific Design. Acesta, conform obligațiilor contractuale, răspunde de licență, ingineria de bază și detaliu, precum și de proiectare.
Fabrica va lucra după prodceeul Halcon International, care utilizează ca materie primă benzenul. Intrarea în producție este prevăzută pentru primăvara anului 1979.

★

Societatea portugheză Companhia Uniao Fabril a planificat realizarea unui nou combinat la Barreiro, lîngă Lisabona, care să producă în principal: fibre de sticlă, poliesteri și rășini poliesterice nesaturate. Dintre aceste produse, pînă în prezent s-au definitivat și s-au semnat contracte numai pentru două. Astfel, fabrica de fibre de sticlă va fi realizată de către societatea americană Reichhold Chemicals, care pune la dispoziție și tehnologia proprie. Instalația de poliesteri, cu o capacitate de 10 000 t/an, se construiește de către firma engleză Petrocarbon și va lucra după procedeul Lankro. Aceasta va costa 14 mil. dolari și va fi terminată în toamna anului 1979.

★

În Republica Socialistă Cehoslovacă, la Prostorna, au început lucrările la instalația de acid fosforic termic, care urmează să se termine la sfîrșitul anului 1979. Capacitatea instalației va satisface necesarul intern. Pe aceeași platformă urmează să se realizeze o fabrică de fosfat dicalcic și alta de îngrășăminte lichide NP, ambele pornind de la acidul de cale termică.

★

În Anglia, la Knowsley Industrial Park — Merseyside, societatea Tate and Lyle a anunțat că va începe construirea unui nou complex chimic pentru produse speciale, care va costa 10 mil. lire. În prima etapă se vor fabrica agenți activi de suprafață pe bază de sucroză și polizaharide microbiale, ambele instalații urmînd să intre în funcțiune în februarie 1979.
Inițial, capacitatea de producție a agenților de suprafață va fi de 55 000 t/an, dar instalația va fi astfel proiectată încît să poată ușor ajunge la 22 000 t/an.
Ca materie primă se vor utiliza diferite produse naturale, ca: uleiuri, grăsimi, zaharuri. Produsele finite nu sînt toxice, alergice și sînt biodegradabile, fiind folosite la fabricarea detergenților, în industria de materiale plastice, cosmetică și acolo unde se cer substanțe netoxice.
Dintre polizaharidele microbiale, primul produs care se va fabrica, va fi guma xanthan.

★

Societatea Shell a terminat lucrările privind realizarea fabricii de fenol de la Deer Park — Texas, cu o capacitate de circa 230 000 t/an, considerată ca cea mai mare din lume.
Instalația, care aplică tehnologia Hercules-British Petroleum, produce, pe lîngă fenol, și circa 140 000 t/an acetonă. Ambele produse se utilizează integral pe aceeași platformă.

★

În Spania, la Montmelo, societatea Cedisa Quimica Organica din Barcelona investește 135 mil. pesetas pentru dezvoltarea producției de antioxidanți. Aceasta se va realiza în două etape. În prima se are în vedere mărirea producției de dihidrochinolină de la 20 la 150 t/lună; apoi cea de fenilendiamină, care va crește la 2 500 t/an.

★

Societatea engleză Manox investește în prima etapă 1,35 mil. lire pentru modernizarea și mărirea capacităților de producție pe platforma de la Miles Platting, Manchester, pentru o serie de pigmenți anorganici. Se are în vedere dezvoltarea producției cu peste 40%, concomitent cu îmbunătățirea calității la următorii pigmenți: Albastru de Prusia, produse pe bază de ferocianuri, precum și a altor produse de bază.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Spectrele de absorbţie singlet-triplet ale unor hidrocarburi aromatice în matrice la 10 K. S-au studiat tranziţiile singlet-triplet ale unor compuşi aromatici în matrice de oxigen, la 10°K. S-a dezvoltat o nouă tehnică experimentală, care ocoleşte dificultăţile implicate de tehnica obişnuită la presiune ridicată. De asemenea, se evită necesitatea estimării profilului spectrului de transfer de sarcină şi apoi scăderea acestuia din spectrul global, prin măsurarea sa exactă în timpul experimentării. Sînt prezentate în detaliu tehnica experimentală şi rezultatele obţinute pentru compuşii aromatici: benzen, toluen, para-diflorbenzen, para-para-flortoluen.

Rest, A. J., Salisbury, K. şi Sodeau, J. R., J. Chem. Soc., Faraday II, 73, nr. 10, oct. 1977, p. 1396—1405.

Spectre de solvatare. 54. Studiu spectroscopic IR la temperatură scăzută al solvatării ionilor în metanol. Bandele necaracteristice largi din regiunea vibraţiei de alungire a legăturii O—H din metanol şi deuterometanol (CH_3OD), conţinînd electroliţi în raportul 1:1, devin mai înguste prin răcire la temperaturi scăzute şi suferă unele transformări caracteristice. Sărurile de Na şi Li pînă la concentraţii de 3 mol/kg prezintă bande înguste în partea spectrului de frecvenţă înaltă faţă de banda lată a metanolului pur. Aceste bande sînt atribuite moleculelor de alcool care solvatează anionii. Bandele metanolului pur sînt lăţite şi deplasate de prezenţa cationilor; nu apar noi bande corespunzătoare cationilor solvataţi.

Strauss, I. M. şi Symons, M. C. R., J. Chem. Soc., Faraday I, 73, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1796—1806.

Specii chimice în straturi, cavităţi şi canale (sau specii de incluziune). Un compus de incluziune implică existenţa unei reţele cristaline şi a compusului inclus. Există numeroşi compuşi care pot constitui reţele cristaline, distingîndu-se trei tipuri de goluri în care se pot include diferite specii: spaţii dintre straturi, cavităţi şi canale lungi. Fenomenul de incluziune este important deoarece modifică reactivitatea speciei incluse, permite studiul unor specii care nu sînt stabile în alte condiţii, face uneori posibilă studierea comportării unei singure molecule la temperaturi la care aceasta în mod normal nu există. Sînt discutate principalele exemple de compuşi de incluziune: în reţeaua grafitului, compuşii Hofmann, clatraţi chinolici, compuşi de incluziune ai ureei şi tioureei.

Davies, J. E. D., J. Chem. Educ., 54, nr. 9, sept. 1977, p.536—539

Presiunea de vapori a hidrocarburilor. Pe baza ecuaţiei empirice propusă de van Kranen şi van Nes, care exprimă logaritmul presiunii de vapori (în torri) în funcţie de temperatura de fierbere a hidrocarburii la 760 torr (în °C) şi de temperatură, s-a construit nomograma prezentată în articol. Aceasta conţine trei scări. În prima scară sînt reprezentate temperaturile de fierbere a hidrocarburilor, în cea de a doua scară, temperatura la care se doreşte citirea presiunii de vapori, iar în a treia scară, presiunea de vapori. Nomograma se utilizează cu aceeaşi precizie ca şi ecuaţia pe baza căreia s-a construit: $\pm 5\%$ faţă de măsurători directe în domeniul de presiuni de la 0,1 la 100 000 torr.

Zanker, A., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, 30, nr. 11, noiemb. 1977, p. 522.

Cercetarea structurii lichidelor prin difracţie de electroni. I. Dispozitivul de difracţie. Autorii au elaborat o nouă metodă experimentală pentru cercetarea structurii lichidelor: difracţia de electroni în lichide. În trecut, condiţiile experimentale îngreuiau considerabil utilizarea dispersiei de electroni în studierea structurii lichidelor. Greutăţile proveneau pe de o parte de la faptul că proba de lichid trebuie luată şi menţinută la o presiune de $10^{-4} — 10^{-5}$ torr, iar pe de altă parte, de la puterea de penetrare relativ mică a fasciculului de electroni la tensiunea de accelerare de 35—100 kV utilizată de obicei la dispozitivele electrono-optice, ceea ce limita grosimea probei de lichid cercetate la ~ 100 nm. Autorii au elaborat o cameră de presiune, în care s-a reuşit să se menţină o presiune de vapori apropiată de echilibru, în condiţiile de vid avansat existent în dispozitivul electrono-optic şi totodată să se realizeze un strat de lichid subţire, constant, în cursul timpului de expunere necesar. Pentru experienţele de difracţie electronică în lichide a servit un dispozitiv electrono-optic de tip Zeiss EF, modificat.

Kálmán, E., Lengyel, S., Haklik, L. şi Eke, A., Magy. Kém. Folyóirat, 83, nr. 10, oct. 1977, p. 437—442.

Corelaţia dintre solubilitate şi structura soluţiei la soluţii apoase concentrate de cloruri metalice. Pe baza cercetărilor sale experimentale efectuate în scopul elucidării structurii soluţiilor în apă şi în acid clorhidric ale unor cloruri metalice uşor solubile, autorul trage concluzii cu privire la structura soluţiilor aproape saturate şi saturate de cloruri de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase, la natura aquo-ionilor şi a perechilor de ioni şi la numărul posibil de molecule de apă de hidratare. Constată că, pentru aquo-ionii hidrataţi, $\{[M(H_2)_x]^{-z}\ yH_2O\}$ (unde x este numărul moleculelor de apă din clorura metalică cristalină corespunzătoare), în soluţie $y \geqslant 1$. În soluţiile foarte concentrate, conţinînd perechi de ioni de tipul $\{[M(H_2O)x]^{-z}\ yH_2O \cdot zCl^-\}$ (unde ionii Cl^- nu mai sînt hidrataţi), în cazul cînd $y = 0$, devine posibilă separarea cristalelor solide de tip $MCl_z \cdot xH_2O$ (cu condiţia îndeplinirii condiţiilor corespunzătoare de cinetică de cristalizare), respectiv stabilirea echilibrului de solubilizare dintre soluţia saturată şi faza solidă separată.

Pe baza acestei concepţii se pot interpreta atît formarea combinaţiilor ternare corespunzătoare, cît şi forma curbei de solubilitate ternară a clorurilor metalice menţionate.

Berecz, E., Magy. Kém. Folyóirat, 83, nr. 10, oct. 1977, p. 448—451.

Cercetarea pe cale ultrasonică şi volumetrică a soluţiilor apoase de amide. Deşi vitezele ultrasonice în soluţii apoase de N-metilformamidă, N,N-dimetilformamidă şi N,N-dimetilacetamidă au fost studiate de diferiţi cercetători, autorii au redeterminat vitezele şi densităţile acestor soluţii apoase cu scopul de a obţine rezultate mai exacte. Ei au stabilit valorile respective pentru densităţi şi viteze la 25 şi 35°C, pentru întregul domeniu de concentraţii. S-a constatat că la toate soluţiile apoase ale celor trei amide, densităţile ca şi vitezele ultrasonice prezintă o dependenţă neliniară de concentraţie. În sistemul N-metilformamidă (MFA), maximul de densitate se găseşte în vecinătate de 20% mol. În sistemele N,N-dimetilformamidă (DMF) şi N,N-dimetilacetamidă (DMAA), s-au observat slabe variaţii ale densităţii în domeniul de concentraţii mici ale amidei, după care densitatea creşte liniar cu concentraţia. Toate cele trei sisteme de amide prezintă maxime de viteză ultrasonică în domeniul de concentraţii 15—20% mol, domeniu care corespunde regiunii unde începe descreşterea densităţilor. Au fost calculate compresibilitatea, volumul parţial molar şi compresibilitatea parţial molară. S-a constatat un minim de volum parţial molar la soluţiile apoase de DMF şi IMAA, dar nu în cazul soluţiilor de MFA. Faptul că viteza ultrasonică se intersectează cu minimul de volum parţial molar a fost interpretat în modul următor: Maximul la viteza ultrasonică este atribuit formării unui complex prin legătură de hidrogen între amidă şi apă ceea ce conduce la o creştere a volumului aparent al amidei. Minimul la volumul parţial molar este atribuit unei competiţii între creşterea de volum datorită formării complexului şi descreşterea de volum datorită ruperii structurii apei. Dependenţa de presiune a volumului parţial molar arată existenţa unor interacţiuni puternice între amidă şi apă.

Kawaizumi, F., Ohno, M. şi Mayahara, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 9, sept. 1977, p. 2229—2233.

Probleme în privinţa solubilităţii în cazul unor amestecuri de carburanţi. Toleranţa faţă de apă este diferită în cazul carburanţilor alcătuiţi numai din hidrocarburi, în comparaţie cu amestecurile de carburanţi, de exemplu amestecul benzină-metanol. Se evidenţiază o mică toleranţă faţă de apă a amestecurilor de benzină cu pînă la 20% metanol; această toleranţă se măreşte cînd concentraţia metanolului devine mai mare, numai dacă concentraţia de hidrocarburi aromatice din benzină este ridicată. Întrebuinţarea metil-*terţ*-butileterului (MTBE) în calitate de component de amestec pune probleme de compatibilitate şi mai complicate. În scopul cunoaşterii domeniilor de concentraţie pentru care se pot forma faze duble, se determină experimental diagrame de echilibru pentru sistemele: metanol-izooctan-toluen, metanol-izooctan-MTBE, metanol-izooctan-solvent (toluen + MTBE), metanol-benzină-MTBE. În final sînt deduse toleranţele faţă de apă pentru o benzină + MTBE, în funcţie de % de MTBE şi de temperatură.

Ancillotti, F. şi Pescarollo, E., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 11, noiemb. 1977, p. 295—299.

O nouă metodă pentru măsurarea acidităţii la suprafaţă. Titrarea silicei-aluminei cu însuşi indicatorul. Se propune o nouă metodă pentru determinarea acidităţii la suprafaţă a acizilor solizi, folosind o metodă de titrare cu însuşi indicatorul. Experienţele au fost efectuate cu catalizatori de silice-alumină, gel de silice drept diluent inert al catalizatorului şi 4-anilinazobenzen sau *trans*-azobenzen ca indicator, solventul nepolar al indicatorului fiind ciclohexanul. Cantitatea de indicator chemisorbit la saturare indică numărul de centre active de pe suprafaţa catalizatorului. Din rezultatele obţinute se observă că la titrarea cu *trans*-azobenzen reiese un număr mai mic de centre acide decît la titrarea cu 4-anilinazobenzen. Această diferenţă poate fi explicată prin diferenţa de tărie bazică a celor doi indicatori sau prin diferenţa între mărimile moleculelor *trans*-azobenzen avînd moleculele mai mici decît 4-anilinazobenzen. De asemenea s-a constatat că titrarea cu 4-anilinazobenzen dă un conţinut mai mic de acid decît metoda de titrare cu butilamină, cu acelaşi indicator. Aceasta diferenţă este explicată prin diferenţa între tăriile bazice ale celor doi titranţi sau prin diferenţa dintre mărimile moleculare ale celor doi titranţi.

Take, J., Kawai, H. şi Yoneda, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 9, sept. 1977, p. 2428—2431.

Studii cinetice asupra polimerizării olefinelor pe catalizator Ziegler depus pe suport. Catalizatorul Ziegler s-a preparat prin tratarea suportului MgO cu $TiCl_4$ şi apoi cu $Al(C_2H_5)_3$. Polimerizarea etilenei şi a propilenei pe acest catalizator s-a studiat prin măsurători microgravimetrice. Polimerizarea decurgînd între 273 şi 320 K, respectă o lege parabolică, avînd energii de activare apropiate de acelea ale penetraţiei monomerului prin polimerul corespunzător. Aceste observaţii şi dependenţa vitezei de polimerizare de presiunea de vapori a monomerului, printr-o relaţie de ordinul întîi, dovedesc faptul că penetraţia monomerului prin filmul de polimer este etapa determinantă de viteză.

Eley, D. D., Keir, D. A. şi Rudham, R., J. Chem. Soc., Faraday I. 73, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1738—1744.

Transformarea unor hidrocarburi saturate pe pulberi de iridiu, rodiu şi ruteniu. Catalizatorii sub forma pulberilor s-au preparat din compuşii cloruraţi corespunzători, solubili în apă, prin reducere cu formaldehidă în mediu alcalin. După spălare şi uscare au fost hidrogenaţi la 473 K înainte de întrebuinţare. Suprafeţele specifice, determinate prin metoda B.E.T./N_2 au fost de 33,2 (Ru), 11,2 (Ir) şi 7,1 (Rh) m^2/g. S-au studiat adsorbţia şi schimbul cu deuteriu în cazul metanului şi etanului, hidrogenoliza şi izomerizarea în cazul etanului, butanilor şi al unor hidrocarburi C_5. Datele de schimb cu deuteriu, de chimiosorbţie şi distribuţia produselor sugerează faptul că transformările hidrocarburilor la suprafaţa catalizatorilor metalici studiaţi sînt determinate de formarea unor specii prin legături puternice şi numeroase. Ruperea iniţială şi multiplă a hidrocarburii este un rezultat al desorbţiei lente a produsului şi pare să fie etapa determinantă de viteză în hidrogenoliza pe aceste metale.

Sárkány, A., Matusek, K. şi Tétényi, P., J. Chem. Soc., Faraday I, 73, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1699—1709.

Reducerea catalitică a oxidului de azot. Studiul în IR pe catalizator de Pt/Al_2O_3 al interacţiunii de suprafaţă dintre oxidul de azot şi oxidul de carbon. S-au studiat adsorbţia oxidului de azot şi a oxidului de carbon, precum şi interacţiunea dintre NO + CO pe catalizator de Pt/Al_2O_3, prin măsurători de adsorbţie, de desorbţie termică şi de spectroscopie în IR, la 25—400°C. S-a constatat că mărimea adsorbţiei amestecului gazos NO + CO peste 300°C este de 1,5—2 ori mai mare decît suma gazelor adsorbite separat. Studiile spectroscopice în IR au arătat că, în aceleaşi condiţii, se formează izocianat de suprafaţă. Formarea complecşilor izocianatici de suprafaţă a fost studiată în funcţie de timp, de temperatură şi de presiunea parţială a gazelor reactante. S-a arătat că formarea complexului de izocianat are loc chiar la o temperatură relativ scăzută, de aproximativ 150°C, pe suprafeţe reduse; formarea complexului cu maximul de intensitate se petrece la 320°C. Formarea complexului izocianatic a fost sesizată şi în exces de oxid de azot şi chiar pe suprafeţe oxidate. Pe baza rezultatelor experimentale se trage concluzia că, reacţia dintre atomul de azot adsorbit şi oxidul de carbon gazos este calea predominantă de formare a izocianatului, dar şi interacţiunea moleculară de suprafaţă dintre NO şi CO poate interveni în procesul de formare a izocianatului.

Solymosi, Fr. şi Sárkány, J., Magy. Kém. Folyóirat, 83, nr. 10, oct. 1977, p. 462—469.

Cîteva probleme ale îmbătrînirii catalizatorilor de platină. În cazul reacţiilor chimice ale hidrocarburilor, o sursă extrem de importantă a îmbătrînirii catalizatorilor de Pt, deci a scăderii activităţii lor catalitice, o constituie formarea aşa-numitelor depozite de carbon chiar din hidrocarburile participante la reacţii. Autorii demonstrează prin calcule termodinamice că pînă şi în cazul hidrocarburilor simple alifatice, dar mai ales al celor nesaturate, formarea de carbon devine termodinamic neprobabilă abia la presiuni de hidrogen extrem de mari, nerealizabile din punct de vedere practic. De aceea, efectul hidrogenului de a inhiba îmbătrînirea trebuie explicat prin motive cinetice. În acest scop, informaţii preţioase oferă studiul termodesorbţiei H_2, cu ajutorul căruia se poate stabili că existenţa la catalizatorul de Pt a unor forme de hidrogen care se desorb la diverse temperaturi, diferind între ele şi în privinţa capacităţii lor de reacţie, şi care sînt capabile să împiedice cinetic reacţiile secundare ce duc la formarea de depozite de carbon, aşa cum s-a demonstrat prin metoda trasorilor. Elucidarea precisă a mecanismului acţiunii de mai sus a hidrogenului necesită şi cunoaşterea mecanismului reacţiei catalitice date, de exemplu, al hidrogenării olefinelor.

Nagy, F. şi Móger, D., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 7—8, 1977, p. 374—380.

Rolul catalizei în reducerea poluării aerului. Autorii rezumă posibilităţile transformării catalitice a CO, NO_x şi hidrocarburilor existente în gazele de eşapament ale automobilelor. Se prezintă principiul de funcţionare a catalizatorilor care au fost utilizaţi în practică. Sînt rezumate cunoştinţele din literatură privind oxidarea totală a hidrocarburilor şi a oxidului de carbon. Se prezintă amănunţit rezultatele de cercetare, care sînt de o importanţă fundamentală în transformarea catalitică a oxizilor de azot.

Raskó, J. şi Solymosi, Fr., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 7—8, 1977, p. 366—373.

INGINERIE CHIMICĂ

Studiul trecerii de la condensarea peliculară la condensarea în picături în cazul unor lichide. Trecerea de la condensarea peliculară la condensarea în picături duce la o creştere considerabilă a coeficientului de transfer termic dintre vaporii substanţei care condensează şi pereţii reactorului. S-au studiat experimental posibilităţile de realizare a condensării în picături pentru un număr de 21 de substanţe. În vederea facilitării procesului de condensare în picături, s-au folosit adaosuri de substanţe liofilizante (acid perfluocaprilic, octodecilamina). Rezultatele obţinute au confirmat avantajele procesului de condensare în picături.

Valcov, V. şi Doncev, S., Anuarul Inst. Sup. Him. Tehn. (Sofia), **22**, cartea 2, 1977, p. 117—125.

Metodă de colocaţiune mixtă modificată pentru analiza de fenomene de difuziune axială în reactoare chimice. 1. Reactoare izoterme. Fenomenele de difuziune axială în paturile fixe de particule sînt deosebit de importante pentru dimensionarea şi stabilirea condiţiilor operative ale reactorului şi aparaturii succesive de separare. În articol se propune extinderea unei metodologii la rezolvarea ecuaţiilor constitutive ale modelului de difuziune axială cu scopul de a pune la punct un instrument numeric eficient pentru studiul parametrilor şi înţelegerea mai bună a fenomenelor de difuziune axială în reactoare chimice. Sînt examinate unele cazuri de izoterme de difuziune axială referitoare la diferite mecanisme de reacţie. Soluţiile obţinute la testarea metodei pentru analiza reactoarelor chimice cu dispersie axială prezintă erori procentuale medii mai mici de 1%. Relaţia de aproximare, introducînd un număr minim de constante empirice, necesită un timp de computare foarte scurt şi un algoritm de optimizare foarte simplu.

Moresi, M., Ing. Chim. Ital., **13**, nr. 10, oct. 1977, p. 117—122.

Studiul condiţiilor de amestecare pe talerul cu ventil. Autorii folosesc pentru descrierea amestecării fazei lichide modelul de dispersie monodimensional. La stabilirea modelului matematic s-a luat în consideraţie faptul că prin deschizăturile ventilelor se scurg în timpul funcţionării cantităţi apreciabile de lichid. Pe baza funcţiei de transfer a sistemului s-a dedus corelaţia dintre numărul Peclet caracteristic pentru amestecare şi momentul funcţiei de răspuns la impuls. Cu ajutorul metodei staţionare s-a determinat experimental influenţa debitului de vapori şi de lichid asupra amestecării pe un taler cu ventil Glitsch cu diametrul de 400 mm.

Sawinsky, J., Békássyné Molnár, E., Pekovits, L. şi Rezessy, G., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 7—8, 1977, p. 413—417.

Metodă alternativă pentru controlul invariant de distribuţia alimentării. Graficele de semnalele de curgere sînt folosite în analiza sistemelor de control pentru determinarea funcţiilor de control adecvate. Folosirea lor reprezintă o metodă competitivă cu metoda de diagrame bloc. În articol se descrie folosirea unor asemenea diagrame la determinarea unui control care nu poate fi efectuat cu tehnicile stabilite. Metoda propusă permite o mai largă şi mai bună folosire a informaţiilor avute asupra procesului, graficile de semnale de curgere prezentînd mai bine rolul potenţial al fiecărei variabile în schema de control. Metoda este discutată luîndu-se ca exemplu cazul unui CSTR adiabatic cu preîncălzitor. Se preconizează oportunitatea aplicării diagramelor sugerate într-un algoritm algebric.

Giannici, B. şi Galluzzo, M., Ing. Chim. Ital. **13**, nr. 10, oct. 1977, p. 113—116.

Parametrii caracteristici ai agitatoarelor axiale. Se propune o nouă metodă de calcul în vederea determinării eficienţei economice maxime a reactoarelor chimice, prevăzute cu dispozitive de agitare verticale, axiale. În vederea deducerii ecuaţiilor pentru calcul, s-au determinat întîi, pe modele matematice, puterea agitatorului şi gradul de omogenizare a masei şi s-a stabilit o metodă pentru determinarea gradului de înclinare optim al paletelor agitatoarelor axiale. Rezultatele teoretice s-au verificat în condiţii experimentale şi s-au dedus relaţiile care permit alegerea agitatoarelor care asigură o economicitate maximă a procesului.

Kvasnička, J., Chem. Prům., **27**, nr. 10, oct., 1977, p. 504—510.

Stabilirea debitului de alimentare a coloanei de distilare atmosferică prin înecarea talerului. Instalaţiile de distilare atmosferică sînt operate la grade de înecare a talerului de 90—95%. Însă, deoarece caracteristicile materiei prime variază în timp, diferite materii prime trebuie prelucrate la anumite grade de înecare a talerului. Pentru atingerea în mare măsură a capacităţii maxime admise pentru debitul de alimentare, se recomandă utilizarea unui calculator de proces, care efectuează calculul gradului de înecare a talerului la fiecare cinci minute, durata de timp necesară începerii readaptării debitului fiind de 15 secunde. Este descrisă metoda de calcul şi aplicarea ei.

Wade, H. L. şi Ryskamp, C. J., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 281—285.

Realizabilitatea tehnică a unor instalaţii flexibile de etilenă. Instalaţiile flexibile pentru olefine sînt astfel alcătuite încît ţin seamă de proprietăţile diferenţiate ale materiei prime. Astfel, întroducerea de instalaţii pentru olefine cu flexibilitate totală de întroducere este posibilă din punct de vedere teoretic pentru 100% etan pînă la 100% gazolină; totuşi costurile de investiţii şi funcţionarea unor asemenea instalaţii sînt astăzi în afara realităţii economice. Însemnătate esenţială prezintă însă instalaţiile cu flexibilitate duală de întroducere, anume acele instalaţii care lucrează cu 100% din una din materii prime pînă la 100% din cealaltă materie primă. În articol sînt descrise construcţiile unor sobe de piroliză care funcţionează de acum cu etan/propan, petrol/etan şi gazolină/petrol. Se insistă asupra flexibilităţii acestor instalaţii, atît din punct de vedere tehnic, cît şi economic. Se atrage atenţia că la o instalaţie de etilenă, flexibilitatea reversibilă completă este numai atunci economică cînd se poate stabili cu siguranţă că flexibilitatea de întroducere poate fi valorificată pentru o durată apreciabilă de funcţionare.

Koenig, H. J., Johr, B. şi Richter, H., Chem. Ind., **29**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 776—781.

COROZIUNE

Cîteva probleme ale teoriei electrochimice a coroziunii metalelor. II. În legătură cu tratarea teoriei electrochimice a coroziunii metalelor, pentru cîteva cazuri limită caracteristice se dau potenţialul mixt al metalului care se dizolvă, viteza dizolvării metalului, curbele de polarizare determinabile pe metalul care se dizolvă, precum şi relaţiile exprimînd cantitatea calculabilă din rezistenţa de polarizare. Relaţiile deduse sînt valabile atunci cînd cinetica procesului este influenţată şi de difuziunea componentelor participante la reacţie.

Kiss, L., Korróziós Figyelö, **17**, nr. 6, 1977, p. 211—217.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cristalizarea sulfitului de magneziu. Unul dintre procedeele industriale de desulfurare a gazelor reziduale din termocentrale este procedeul bazat pe formarea sulfitului de magneziu, $MgSO_3 \cdot 6H_2O$.
În vederea elucidării bazelor teoretice ale procesului s-a studiat sistemul $MgSO_3$—H_2O. S-a stabilit că la temperaturi sub 42,3°C cristalizează $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, iar peste 42,3°C cristalizează $MgSO_3 \cdot 3H_2O$. S-a efectuat analiza termodiferenţială a $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Au fost deduse ecuaţiile care descriu cristalizarea sulfitului de magneziu.

Nývlt, J., Rychlý, R. şi Kričkova, J., Chem. Prům., **27**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 552—556.

Utilizarea aluminiului drept material de construcţie pentru aparatura folosită pentru producerea bifluorurii de amoniu şi bifluorurii de potasiu. S-a cercetat rezistenţa aluminiului rafinat, de puritate 99,99%, la acţiunea soluţiilor aflate la temperatura de fierbere, în care are loc evaporarea politermă însoţită de reacţiile:

$$2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3 \text{ şi}$$

$$NH_4F + KF = KHF_2 + NH_3$$

Cercetările s-au efectuat în sisteme lipsite de fluorură de sodiu şi în prezenţa fluorurii de sodiu.
S-a stabilit că prezenţa NaF reduce în mod sensibil agresivitatea soluţiilor cercetate faţă de aluminiu. În modul acesta, aluminiul rafinat poate fi recomandat drept material de construcţie pentru aparatura folosită în procesele de valorificare a fluorului din fosforite.

Angustyn, W. şi Dziegelewska, M., Przem. Chem., **56**, nr. 10, oct. 1977, p. 536—537.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Obţinerea îngrăşămintelor concentrate pe bază de fosfaţi anhidri. S-a construit o instalaţie semiindustrială cu o capacitate de 0,5 t/h pentru producerea polifosfaţilor de calciu prin deshidratarea termică a superfosfatului dublu, sub formă de pulbere şi de granule. Cercetările la scară mare au confirmat rezultatele obţinute în laborator, dovedind posibilitatea obţinerii industriale a polifosfaţilor de calciu anhidri, cu un conţinut de 50—57% substanţe nutritive. În polifosfaţii obţinuţi, o parte din P_2O_5 se găseşte sub formă de ortofosfat, iar o parte sub formă de polifosfaţi. Variind regimul tehnologic, se poate regla gradul de deshidratare şi de polimerizare a produselor, ceea ce se reflectă asupra conţinutului de P_2O_5 solubil.

Kîrşev, I., Bozadjiev, P., Goncearov, I., Tudjarova, F., Rettos, K., Pelovski, I. şi Panuşev, T., Anuarul Inst. Sup. Chim. Tehn. (Sofia), **22**, cartea 3, 1977, p. 131—140.

Descompunerea fosforitelor din Siria cu un amestec de acid fosforic şi acid sulfuric. Fosforitele din Siria, cu compoziţia chimică: CaO — 50,34%; P_2O_5 — 31,84%; R_2O_3 — 0,82%; CO_2 — 5,07%; Cl — 0,14—0,29%; H_2O — 1,74%, au fost atacate cu un amestec de acid fosforic şi acid sulfuric.
S-a stabilit că un adaos pînă la 5% H_2SO_4 favorizează gradul de descompunere şi viteza de descompunere a fosforitelor. Mărirea cantităţii de H_2SO_4 conţinute în acidul fosforic la valori mai mari de 6% duce la o scădere bruscă a gradului de descompunere a fosforitelor.

Kîrşev, I. şi Popov, S. Anuarul Inst. Sup. Chim. Tehn. (Sofia), **22**, cartea 3, 1977, p. 161—170.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Magneziul. Articolul expune succint istoricul Mg, caracteristicile sale fizice, chimice, mecanice şi fizico-chimice, principalele minereuri utilizate pentru extracţia Mg (magnezita sau giobertita, dolomita, apa de mare, saramuri naturale). Procedeele de elaborare a Mg abordează două căi: a) electroliza $MgCl_2$ şi b) reducerea sub vid a MgO. Se trec în revistă variantele procedeului a) pentru diversele minereuri folosite, cît şi cele două tipuri de realizare industrială a procedeului prin reducere (Pidgeon şi Magnetherm). Se fac consideraţii asupra energiei necesare pentru producerea Mg. A doua jumătate a articolului este consacrată diferitelor utilizări ale Mg, şi anume: nestructurale (metalurgice, reprezentînd aproape 50% din producţia mondială de Mg, organo-chimice, pirotehnice, chimice speciale, electrochimice, nucleare) şi structurale, bazate pe masa specifică mică, pe conductibilitatea termică mare, capacitatea de amortizare ridicată, marea stabilitate dimensională şi uşurinţa de prelucrare a aliajelor de Mg, din cadrul cărora se caracterizează pe scurt: aliajele de Mg—Al, cele de turnătorie, cele de rabotare, cele de Mg—Zr, cele de înaltă rezistenţă, cele termorezistente, aliajele speciale etc.

Bazile, M., Sciences et Techniques, nr. 46, dec. 1977, p. 24—32.

Cărbunele — materie primă pentru sinteza amoniacului. Există mai multe procese pentru gazeificarea cărbunilor, dar numai cîteva sînt cunoscute în măsura în care să poată fi luate în consideraţie pentru o eventuală aplicare industrială. Autorii şi-au propus determinarea proceselor care sînt economice şi care s-ar putea adapta unei instalaţii de fabricare a amoniacului ce întrebuinţează materii prime provenite din gaze naturale sau fracţiuni petroliere. Sînt discutate şi comparate din punct de vedere economic (consumuri specifice, costul eliminării componentelor poluante) următoarele procese: Lurgi (convenţional), Lurgi (modificat), Koppers Totzek, Winkler, British Gas Corp. şi Texaco. Din analiza făcută, procesele British Gas Corp. şi Texaco sînt cele mai economice pentru gazeificarea cărbunilor.

Brown, F., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 361—366.

Studiul cristalizării carburii de siliciu în condiţii industriale. S-a cercetat influenţa parametrilor procesului de sinteză a carburii de siliciu în cuptorul de tip Acheson asupra caracteristicilor cristaline ale carburii de siliciu rezultate. Cercetările industriale au dus la următoarele concluzii: 1. creşterea cantităţii de material amorf recirculat în şarjă duce la mărirea dimensiunilor cristalelor; 2. creşterea cantităţii de energie electrică furnizată în cuptor, ca şi prelungirea duratei de reacţie, duc la mărirea dimensiunii cristalelor şi la creşterea purităţii acestora; 3. prezenţa microimpurităţilor duce la scăderea dimensiunilor cristalelor.

Wozniak, K., Przem. Chem., **56**, nr. 9, sept. 1977, p. 477—479.

Regenerarea prin calcinare a oxidului de aluminiu utilizat în procesele de absorbţie. În industria chimică se pune problema regenerării oxidului de aluminiu folosit drept absorbant în diferite tehnologii organice. Oxidul de aluminiu cercetat avea, după utilizare, un conţinut de 3,1% hidrogen, 7,96% carbon şi circa 0,34% sulf. Regenerarea s-a făcut prin calcinarea Al_2O_3 la temperaturi pînă la 800°C. S-a stabilit că rezultatele optime se obţin la o temperatură de calcinare de 700°C, cînd practic are loc îndepărtarea tuturor impurităţilor organice, iar capacitatea de absorbţie a Al_2O_3 se menţine apropiată faţă de cea a probelor iniţiale.

Damianov, D., Him. Ind. (Sofia), nr. 8, 1977, p. 343—345.

Influenţa parametrilor reacţiei acidului hexafluosilicic cu hidroxidul de aluminiu asupra proprietăţilor bioxidului de siliciu format. S-a studiat influenţa parametrilor de lucru asupra desfăşurării reacţiei:

$$H_2SiF_4 + 2Al(OH)_3 \rightarrow 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$$

În cercetări s-au folosit hidratul de aluminiu tehnic şi soluţii de H_2SiF_6 cu concentraţia cuprinsă în domeniul 100—275 g/l. Temperatura de lucru a fost de 70—100°C.
S-a stabilit că prelungirea duratei de introducere a $Al(OH)_3$ în soluţie de la cîteva minute pînă la două ore duce la creşterea granulaţiei silicei rezultate de la 20 μ la 100 μ. În acelaşi timp se măreşte viteza de sedimentare a SiO_2, creşte greutatea volumetrică şi scade conţinutul de umiditate al turtei filtrate de SiO_2.

Grobelny, M., Przem. Chem., **56**, nr. 10, oct. 1977, p. 533—536.

Model matematic pentru procesul de circulaţie continuă a gazelor inerte în sinteza amoniacului. În producţia amoniacului se foloseşte gazul de sinteză (azot şi hidrogen) cu un conţinut variabil de gaze inerte (0,5—2% metan sau argon). Deoarece gazele inerte se impurifică în

timpul funcționării instalațiilor și se dizolvă parțial în amoniacul lichid, se ivesc o seamă de probleme legate de regimul optim de circulație a acestora. Pe baza datelor de exploatare, a fost elaborat un model matematic, prin care se asigură regimul optim de recirculare a gazelor inerte. Drept parametri constanți se iau datele privind hidrogenul (consumul, presiunea și conținutul acestuia în amestecul inițial).

Bojev, I., Ivanov, I. și Djambov, P., Anuarul Inst. Sup. Chim. Tehn. (Sofia), 22, cartea 2, 1977, p. 51—55.

CHIMIE ORGANICĂ

Influența unui solvent asupra carbonilării metanolului catalizate de complecși de rodiu în prezență de iodură de metil. A fost studiată carbonilarea metanolului catalizată de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ sau $Rh_2Cl_2(CO)_4$ și iodură de metil în diferiți solvenți și în aceleași condiții de reacție. S-a constatat că folosirea de solvenți cu o grupă carbonil ridică selectivitatea și randamentul carbonilării metanolului. Deosebit de eficace s-au dovedit în acest sens acetofenona și benzofenona. Rezultatele cinetice sugerează că în solvenți cetonici, carbonilarea are loc conform schemei propuse de Roth și colaboratori, respectiv după o schemă mai completă propusă recent de Forster. Cea mai rezonabilă etapă determinantă de viteză este adiția oxidativă a iodurii de metil la complexul de rodiu (I), presupunîndu-se că echilibrul între iodura de metil și acidul iodhidric ($CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$) este mult deplasat spre formarea iodurii de metil în timpul carbonilării. Adiția oxidativă a halogenurii de alchil la complexul de rodiu (I) are loc printr-un atac electrofil al halogenurii de alchil. Deoarece acidul iodhidric este mai electrofil, o cantitate mică de acid iodhidric din soluție ar putea fi competitiv cu iodura de metil la adiția oxidativă.

Matsumoto, T., Mori, K., Mizoroki, T. și Ozaki, A., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 9, sept. 1977, p. 2337—2340.

Reacțiile 4-tion-izoflavonei cu reactivi nucleofili. Autorii relatează despre reacțiile 4-tion-izoflavonei cu hidrazina, metilhidrazina, fenilhidrazina și hidroxilamina. Constată că 4-tion-izoflavona dă cu hidrazina, metilhidrazina și fenilhidrazina, analog cu izoflavona, numai derivați pirazolici, ca urmare a unui atac la atomul C_2. În cazul hidroxilaminei însă, alături de mici cantități dintr-un derivat izoxazolic, rezultă ca produs principal un compus stabil, cu structură de dioximă. Prin fierbere cu acid clorhidric, acesta din urmă furnizează doi derivați izoxazolici izomeri. Unul din aceștia este un compus format din reacția izoflavonei cu hidroxilamina, iar celălalt 3-(2'-hidroxi-fenil)-4-fenil-izoxazolul. Diferențele structurale dintre cei doi derivați izoxazolici sînt cuplate cu importante deosebiri în stabilitatea și capacitatea de reacție a lor, ceea ce face posibilă diferențierea unor izoxazoli similari, cu structuri izomere.

Szabo, V., Borda, J. și Végh, V., Magy. Kém. Folyóirat, 83, nr. 10, oct. 1977, p. 433—437.

Prepararea esterilor prin condensarea derivaților clorurați organici cu carboxilații alcalini. S-a cercetat reacția dintre derivații clorurați organici și carboxilații alcalini, de tipul:

$$RCl + R'COONa \rightarrow R'COOR + NaCl$$

utilizînd drept mediu de reacție dimetilformamida și drept catalizator, clorura de benziltributilamoniu. Folosind concentrații ridicate de catalizator (moli la litru) și concentrații scăzute ale derivaților clorurați (1—3 moli/l), se obțin esterii corespunzători, în condiții foarte blînde. În cele mai multe cazuri s-au folosit raporturi stoichiometrici între reactanți. Atît catalizatorul cît și substanța utilizată drept mediu de reacție se pot regenera cu ușurință, pentru a se reintroduce în ciclu.

Černy, O și Hajek, J., Chem. Prům., 27, nr. 11, noiembr. 1977, p. 563—566.

Un procedeu continuu de sinteză a sesquietilcloraluminiului. S-a cercetat, într-un reactor de laborator, procesul de sinteză a sesquietilcloraluminiului, compus organometalic utilizat drept catalizator de polimerizare. Materiile prime folosite au fost aluminiul metalic și clorura de etil. Procesul s-a condus inițial în mod semicontinuu, determinîndu-se viteza de reacție și randamentul procesului în funcție de următorii parametri: temperatură; viteză de agitare; gradul de mărunțire a aluminiului metalic; cantitatea de catalizator (iod, brom, iodură de etil, bromură de etil) adăugată. În condiții de lucru optime, efectuînd procesul în mod continuu, se ating randamente de 85—95%.

Boleslawski, M., Pasynkiewicz, S., Kuniecki A. și Synoradzki, L., Przem. Chem., 56, nr. 9, sept. 1977, p. 462—465.

Sinteza, structura și activitatea drept cocatalizatori a poli(N-alchiliminoalani). AlH_3 se obține sub formă de complex dietileteric polimer din $AlCl_3$ și alanat de sodiu sau de litiu. Acest complex poate fi utilizat la sinteza diferitor derivați de alani prin înlocuirea dietileterului cu o bază Lewis mai puternică sau a hidrogenilor hidrurici cu alți liganzi. Dintre acești derivați, poli(N-alchiliminoalanii) notați PIA, manifestă cea mai bună activitate la obținerea poliizoprenului lipsit de gel și cu masă moleculară ridicată. Cercetări structurale au stabilit că PIA sînt oligomeri formați de 4—10 unități imino în distribuție tridimensională, sub formă de structuri moleculare în cușcă. Dintre diferitele metode de sinteză aplicate pentru obținerea de PIA (din complecși de hidrură de aluminiu, alanat de litiu sau de sodiu, amide de aluminiu, direct din aluminiu metalic), sinteza directă din aluminiu și amină, realizată într-o singură etapă, la temperatură ridicată și sub presiune de hidrogen, în prezența unui activator, s-a dovedit a fi cea mai simplă metodă pentru sinteza de PIA. Sînt discutate reacțiile date de PIA iar dintre aplicații, utilizarea lor drept cocatalizator la polimerizarea stereospecifică a mono- și diolefinelor.

Cucinella, S., Chim. Ind.(Milano), 59, nr. 10, oct. 1977, p. 696—703.

Rășini rezistente la impact bazate pe terpolimeri olefinici conținînd un sistem de duble legături conjugate. 3. Influența structurii chimice a elastomerului și a morfologiei lui asupra proprietăților tehnologice mai însemnate. Este cunoscut că rășinile de stiren-acrilonitril-polibutadienă (ABS) au stabilitate redusă, comportare atribuită în special polibutadienei. Pentru a înlătura această comportare nefavorabilă au fost folosite faze de elastomer cu un nivel scăzut de nesaturare. Rășinile ale căror proprietăți sînt discutate în articol au fost obținute prin copolimerizarea radicalică a stirenului și acrilonitrilului (SAN) în prezență de elastomerul etilenă-propenă-(1)-*izo*-propilidendiciclopentadienă. Această rășină, indicată ATS, conține SAN liber și SAN grefat pe elastomer, dar diferă de ABS prin conținutul de nesaturare și prin procesul de grefare. Ea manifestă o rezistență ameliorată la degradare oxidativă și o comportare superioară în timpul învechirii. Comparativ cu rășinile ABS, rășinile de tip ATS mai manifestă și o mai bună balanță a proprietăților referitoare la rezistență la impact, rigiditate, temperatură de distorsiune și transformabilitate. Unele din aceste proprietăți particulare sînt manifestate în special de morfologia fazei de elastomer, pe cînd altele sînt atribuite preponderent structurii chimice a elastomerului. Astfel, de exemplu, proprietățile mecanice și reologice depind de morfologia fazei disperse, iar oxidarea și rezistența la degradarea actinică sînt legate de structura chimică a elastomerului.

Arrighetti, S., Brancaccio, A., Cesca, S. și Giuliani, G. P., Chim. Ind. (Milano), 59, nr. 10, oct. 1977, p. 685—688.

MEDICAMENTE

Studii de chimie cuantică asupra clonidinei şi a combinaţiilor înrudite. Este cunoscut faptul că clonidina [2-(2,6-diclorfenilimino)-imidazolină-HCl] manifestă o acţiune hipotensivă. Autorii au studiat corelaţia structură-activitate, în special în ceea ce priveşte efectul hipotensiv, cu ajutorul unui număr de derivaţi structural ai clonidinei. Geometria fundamentală a formei protonate a clonidinei a fost stabilită cu ajutorul metodei de calcule CNDO/2 (completa neglijare a suprapunerii diferenţiale). Unghiurile interplanare ale unor analogi ai clonidinei, în formă de baze sau forme protonate au fost stabilite cu ajutorul metodelor aplicate la clonidinei (la care unghiul interplanar este de circa 40°C). Conformaţiile acestor baze libere şi forme protonate au folosit drept bază pentru metoda semiempirică de calcul PPP-MO (orbitali moleculari Pariser, Parr şi Pople). Rezultatele obţinute prin această metodă sînt în bună concordanţă cu cele stabilite pe baza unor constante determinate experimental. Ele arată aplicabilitatea metodei pentru prevederea bazicităţii din molecule aparţinînd seriei acestor compuşi şi la determinarea unor parametri mecanico-cuantici.

Timmermans, P.B.M.W.M., van Zwieten, P. A., Meerman-van Benthem, C. M., van der Meer, K. şi Mulder, J. J. K., Arzneim — Forsch./Drug Res., 27(II), nr. 12, dec. 1977, p. 2266—2270.

Cu privire la o combinaţie de antimoniu, de culoare închisă, din dehidroepiandrosteronă. (3β-Hidroxi-5-androsten-17-onă). Comunicarea 79-a cu privire la steroizi şi sterine. Prin încălzirea dehidroepiandrosteronei cu o soluţie concentrată de $SbCl_3$ în clorură de benzoil a fost obţinut acum două decenii un produs cristalin de culoare închisă care, după separare prin distilare în vid înaintat a clorurii de benzoil şi triclorurii de antimoniu, s-a dovedit a avea compoziţia $C_{38}H_{46}Cl_7Sb_2$, antimoniul conţinut fiind în stare trivalentă. Cercetările reluate şi continuate de autori au arătat că componentele participante la reacţia de culoare pot fi schimbate în oarecare măsură. Pentru stabilirea structurii produsului cristalin de antimoniu a fost aleasă metoda de tratare a acestui produs cu acid clorhidric cînd se obţine un compus lipsit de antimoniu, de compoziţie $C_{38}H_{60}O_2$ şi masă moleculară $530 \pm 10\%$. Prin hidrogenarea acestuia (într-un amestec de clorură de metilen, acetaldehidă, acid acetic şi apă) rezultă un compus cristalin, de culoare galbenă, cu 6,5 duble legături în moleculă, care poate reacţiona la temperatura camerei cu o soluţie diluată de $SbCl_3$ dînd o soluţie albastră-violetă. Sînt discutate structurile posibile ale acestor substanţe.

Dirscherl, W. şi Dohr, H., Arzneim. — Forsch./Drug. Res., 27(II), nr. 12, dec. 1977, p. 2273—2275.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa în galben de zinc a conţinutului de clorură, respectiv de sulfat, asupra protecţiei oţelului împotriva coroziunii. Mecanismul acţiunii protectoare a pigmentului galben de zinc este practic analog celui a altor inhibitori de coroziune pe bază de cromat, ca de exemplu a cromatului de sodiu. Acţiunea inhibantă constă la oţel în formarea unei pelicule superficiale corodante de γ-Fe_2O_3, pe poziţii anodice, cu o grosime impermeabilă pentru ioni de fier (II). În cazul galbenului de zinc, la acţiunea anticorosivă contribuie şi ionii de zinc, prin formarea cu substanţa generatoare pe peliculă a unor săpunuri care acţionează inhibitor. Componenta de galben de zinc a vopselei poate conţine cloruri sau sulfaţi, fie proveniţi din procesul de fabricare a pigmentului, fie ca impurităţi din pigmenţii utilizaţi odată cu galbenul de zinc în vopselele de grund. În articol se prezintă rezultatele cercetărilor unor vopsele care conţin 40% vol. galben de zinc, în prezenţă de 0,03—3,0% Cl^-, respectiv 0,055—3,34% SO_4^{2-}, în condiţii atmosferice şi umede. S-a constatat că un conţinut de Cl^- pînă la 0,3% şi un conţinut de SO_4^{2-} pînă la 0,40% nu influenţează proprietăţile protectoare ale vopselelor depuse în două straturi. Conţinuturi mai mari de aceşti ioni în vopselele de grund devin dăunătoare.

Svoboda, M., Klisova, H. şi Knápek, B., Farbe Lack, 83, nr. 12, dec. 1977, p. 1083—1087.

Influenţa unor cloruri metalice anumite asupra stării de dispersie a suspensiilor de albastru de fier stabilizate cu ajutorul unor substanţe superficial-active. Prezenta lucrare este o continuare a cercetărilor cu privire la influenţa unor substanţe superficial-active asupra acţiunii opuse a aglomerării secundare a albastrului de fier dispersat. Drept cloruri metalice asupra cărora au fost efectuate încercările s-au ales: $AgCl$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $AlCl_3$, iar drept substanţe superficial-active s-au ales ethoquad C/12, alfenol 8 şi stenol N-7. Urmărirea influenţei clorurilor metalice şi a substanţelor superficial-active asupra contraacţiunii aglomerării secundare a albastrului de fier dispersat a fost efectuată cu ajutorul microscopiei electronice. S-a constatat că influenţa clorurilor metalice este favorabilă; ea este independentă de concentraţie. Rezultatele obţinute pot contribui la lămurirea problemei stabilităţii dispersiilor de pigmenţi.

Chromy, L. şi Wielgos, E., Farbe Lack, 83, nr. 12, dec. 1977, p. 1079—1083.

INDUSTRIE ORGANICĂ

O nouă tehnologie pentru sinteza cloralului. Pe piaţa mondială, cererea pentru aldehida tricloracetică (denumită uzual cloral) a crescut rapid în decursul ultimelor decenii. Autorii au elaborat un nou procedeu de sinteză a cloralului, bazat pe clorurarea aldehidei acetice în fază gazoasă, atît în condiţii anhidre, cît şi în prezenţa apei. S-au pus la punct, de asemenea, condiţiile de deshidratare azeotropă ale hidratului aldehidei tricloracetice.
Pe baza rezultatelor de laborator a fost concepută o instalaţie experimentală pilot. Procedeul propus permite obţinerea unui produs de înaltă puritate, iar cantitatea totală a deşeurilor rezultate (gazoase şi solide) nu depăşeşte 2% faţă de produsul finit.

Ciéslak, M., Koperska, M., Kwiatkowski, M. ş.a., Przem. Chem., 56, nr. 11, noiembr. 1977, p. 594—598.

Trigliceride monoacide şi domeniile lor de aplicare. Pe lîngă trigliceridele mixte, în ultimii ani au dobîndit interes pe piaţă şi trigliceride simple, monoacide. Obţinerea lor se face prin esterificarea glicerinei cu acidul gras corespunzător, cu 8—22 atomi de carbon, în prezenţă de catalizator de titan. Conducerea reacţiei este descrisă pe exemplele gliceridelor acizilor caprilic, laurinic şi stearic. Sînt arătate structurile cristaline ale acestor trigliceride ale acizilor graşi şi menţionate diferite domenii de aplicare: ca lubrifianţi, la tabletare, ca bază a unor pudre grase, ca agenţi de cristalizare în industria prăjiturilor, ca agenţi de separare în sectorul tehnic etc.

Tuma, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 103, nr, 20, dec. 1977, p. 587—590

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea simultană a raportului atomic între C, H, O şi N prin metoda sulfurizării pirolitice. Diferiţi acizi carboxilici au fost supuşi unei pirolize în vapori de sulf şi produsele de reacţie (H_2S, CO_2 şi CS_2) au fost analizate prin cromatografie de gaze, după care a urmat determinarea compoziţiei chimice şi a grupelor funcţionale. Metoda prezintă însă dezavantajul unei sulfurizări incomplete a acizilor carboxilici, precum şi limitatea aplicării ei numai la acizi carboxilici.
Metoda prezentată în articol constă în sulfurizarea pirolitică a probei într-un tub de cuarţ închis şi estimarea simul-

tantă a gazelor dezvoltate: CS_2, CO, CO_2, COS și N_2, după cromatogramele obținute. Determinarea raporturilor atomice între C, H, O și N au fost stabilite cu ajutorul a trei curbe de calibrare obținute cu ajutorul glicinei, acidului L-glutamic, L-citrulinei și acidului fumaric. Asemenea curbe de calibrare pot fi aplicate la diferiți compuși, cu excepția acizilor sulfonici aromatici și nitroderivaților.

Tsuji, K., Fujinaga, K. și Hara, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 50, nr. 9, sept. 1977, p. 2292—2298.

Analiza cromatografică a produselor intermediare în procesul de sinteză al lisinei din ε-caprolactamă. În vederea determinării compușilor care se formează în primele faze ale procesului de sinteză a lisinei pornind de la ε-caprolactamă, s-a elaborat o metodă nouă, bazată pe utilizarea cromatografiei pe strat subțire. Drept substrat s-a folosit silicagelul depus pe sticlă, într-un strat cu o grosime de 0,25 mm. Au fost încercate șapte sisteme de solvenți, determinîndu-se valorile R_f, pentru ε-caprolactamă, N-derivații caprolactamei, α-clor și diclorcaprolactamă, acidul ω-ftalilimidocaproic și derivații cloruratiai acestuia.

Žvakova, A., Štefaniková Števkova, E. și Ciha, M., Chem. Prům., 27, nr. 11, noiembr. 1977, p. 571—576.

Identificarea și dozarea impurităților care apar în producția dioctilftalatului. Se prezintă posibilitățile de formare a unor compuși acizi și a sărurilor de sodiu ale acestora în diferite etape din procesul industrial de producere a dioctilftalatului. Se prezintă o nouă metodă analitică volumetrică, bazată pe titrarea succesivă a impurităților cu soluții de HCl și KOH. Se dau ecuațiile de calcul și metoda de interpretare a rezultatelor obținute.

Trzmiriewska, H., Przem. Chem., 56, nr. 10, oct. 1977, p. 527—529.

DIVERSE

Stabilitatea unor preparate lichide din alcaloizi de ergot în dependență de polaritatea solventului. Alcaloizii din ergot fac parte din clasa alcaloizilor peptidici în care restul triciclic de peptidă este legat prin legătură amidică de acidul lisergic. La preparatele lichide ale acestor alcaloizi pot avea loc unele reacții de izomerizare și degradare pentru a căror înlăturare trebuie aplicate măsuri speciale: un anumit domeniu de temperatură și de *p*H, mediu de gaz inert la preparare și la transport etc. Autorii au studiat degradarea, în solvenți organici de diferite constante dielectrice și la diferite temperaturi, a unor alcaloizi ergopeptidici. Reacțiile de degradare a acestor alcaloizi hidrogenați dau cinetici de ordinul pseudounu. Constantele reacțiilor respective au fost calculate cu ajutorul ecuației lui Arrhenius. Energia de activare pentru reacția de oxidare este de circa 15 kcal/mol, iar cea pentru suma reacțiilor de epimerizare și de hidroliză este circa 25 kcal/mol. La temperaturi mai scăzute predomină reacțiile de oxidare, pe cînd la temperaturi mai ridicate sînt favorizate reacțiile de epimerizare și de hidroliză. Stabilitatea alcaloizilor ergopeptidici hidrogenați în soluție este o funcție de constanta dielectrică a compoziției. Soluții stabile pot fi obținute cu amestecuri de apă-alcool cu o constantă dielectrică în domeniul 30—45. Deoarece în soluții organice ale alcaloizilor ergopeptidici hidrogenați, degradarea la forme *aci*, produse de hidroliză și produse de oxidare este redusă, operațiile de umplerea soluțiilor de preparate de alcaloizi din ergot nu mai trebuie efectuate în mediu de gaz inert.

Hartmann, V., Schnabel, G. și Ohlrich, H. J., Arzneim. Forsch./Drug Res., 27(II), nr. 12, dec., 1977, p. 2276—2283.

Recuperarea selectivă a hidrogenului sulfurat din gaze corosive. Prin aplicarea chimiosorbției în condiții de neechilibru se poate îndepărta selectiv H_2S din gaze cu un conținut ridicat de componente acide. Se obține un flux de H_2S de puritate 92—95%; după ce se îndepărtează circa 65% din CO_2, gazele purificate conțin 5—30 p.p.m. H_2S. Cel mai eficient solvent pentru acest scop este metildietanolamina. Sînt prezentate rezultatele obținute prin experimentare în sistem discontinuu, într-o instalație pilot și prin transformarea unei instalații care opera cu dietanolamină în operarea cu metildietanolamină. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin aplicarea unor raporturi mari de solvent/materie primă și prin lucrul la timpi mici de contact. S-au stabilit condițiile optime de operare.

Vidaurri, F. C. și Kahre, L. C., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 11, noiembr. 1977, p. 333—337.

Inmagazinarea gazului natural prin dizolvare în gaze petroliere lichefiate și la temperatură scăzută. Se prezintă o metodă care poate fi adaptată rezolvării cu calculatorul, pentru determinarea echilibrului lichid-vapori în cazul dizolvării gazului natural sub presiune în gaze petroliere lichefiate și la temperatură scăzută. Calculele echilibrelor apelează la ecuația Redlich-Kwong-Soave. Metoda pornește de la o compoziție fixată a fazei de vapori, pentru care se obține o compoziție ipotetică a gazului de alimentare. Prin aproximații succesive, efectuate prin interpolare liniară, se modifică compoziția fazei de vapori, pînă cînd compoziția ipotetică a gazului de alimentare atinge, cu o anumită aproximație impusă, compoziția reală. Sînt discutate condițiile de congruență, calculul iterativ, organigrama calculului. În tabele sînt redate rezultatele calculelor pentru absorbția în diferite condiții de presiune și temperatură: —120°C și 10 atm, 0°C și 80 atm, —80°C și 35 atm, —40°C și 40 atm.

Caffo, E. și Kaftal, A., Riv. Combustibili (Milano), 31, nr. 7—8, iul.—aug. 1977, p. 240—247.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* ale autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie şi) titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

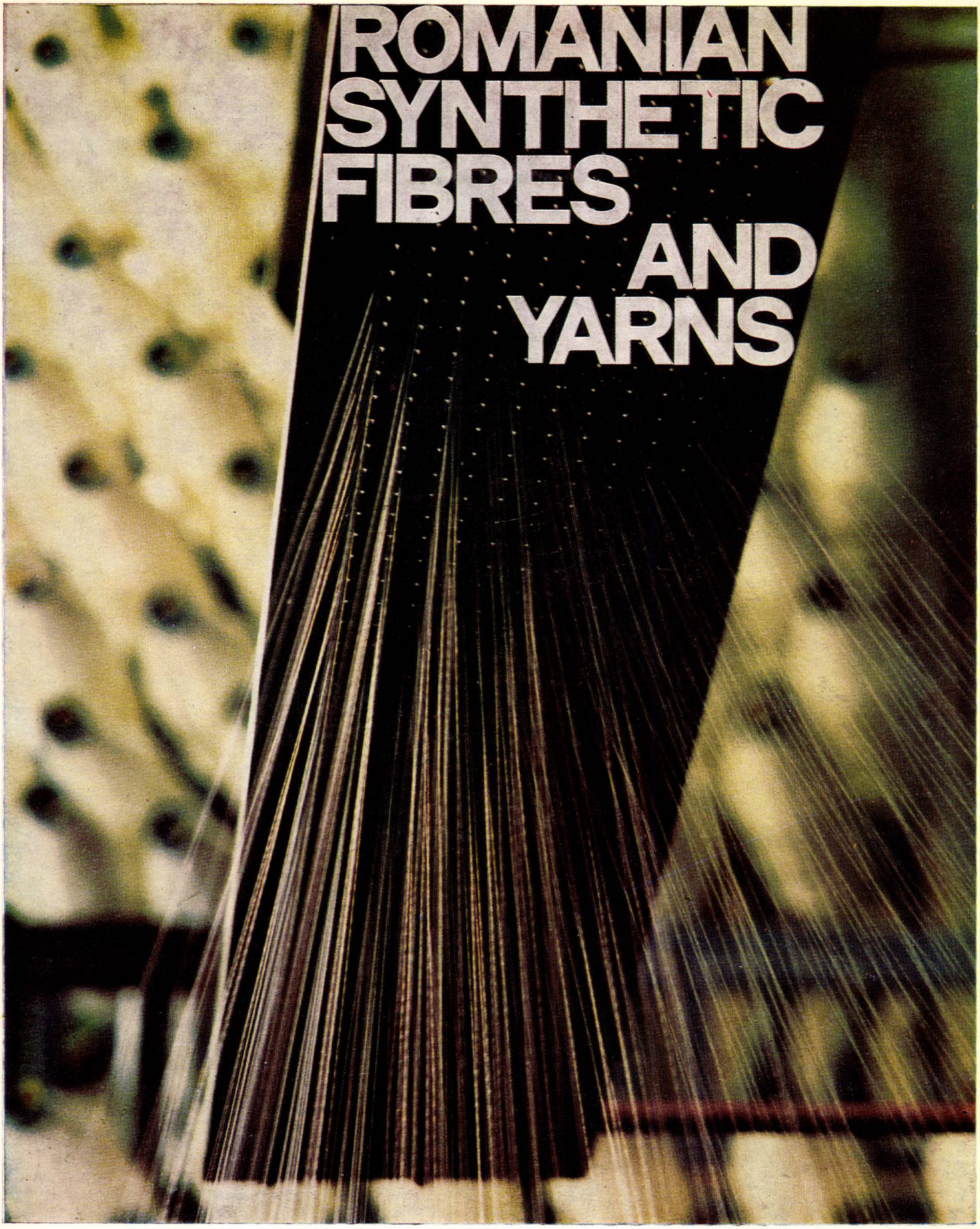
5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7. Bucureşti.



MELANA®	polyacryle fibres
RELON®	polyamide fibres and yarns
TEROM®	polyester fibres and yarns
DUNATEX PP®	polypropylene fibres

Exporter: DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

Advances in Polymer Science

Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung

Editors: H.-J. Cantow, G. Dall' Asta, K. Dušek, J.D. Ferry, H. Fujita, M. Gordon, W. Kern, G. Natta, S. Okamura, C.G. Overberger, T. Saegusa, G.V. Schulz, W.P. Slichter, J.K. Stille

Volume 21
Mechanisms of Polyreactions-Polymer Characterization
68 figures. III, 151 pages. 1976
Cloth DM 64,–; US $ 28.20
ISBN 3-540-07727-8

Contents:
J.P. Kennedy, T. Chou: Poly (isobutylene-co-β-Pinene): A New Sulfur Vulcanizable, Ozone Resistant Elastomer by Cationic Isomerization Copolymerization
J.A. Semlyen: Ring-Chain Equilibria and the Conformations of Polymer Chains
S. Inoue: Asymmetric Reactions of Synthetic Polypeptides
J.-M. Braun, J.E. Guillet: Study of Polymers by Inverse Gas Chromatography

Volume 22
Physical Chemistry
77 figures. III, 153 pages. 1977
Cloth DM 64,–; US $ 28.20
ISBN 3-540-07942-4

Contents:
Y.S. Lipatov: Relaxation and Viscoelastic Properties of Heterogeneous Polymeric Compositions
B.R. Jennings: Electro-Optic Methods for Characterizing Macromolecules in Dilute Solution
A.M. Basedow, K.H. Ebert: Ultrasonic Degradation of Polymers in Solution

Volume 23
Reactivities
28 figures, 29 tables.
III, 136 pages. 1977
Cloth DM 58,–; US $ 25.60
ISBN 3-540-07943-2

Contents:
W. Heitz: Polymeric Reagents. Polymer Design, Scope, and Limitations
H.-G. Batz: Polymeric Drugs
T. Shimidzu: Cooperative Actions in the Nucleophile-Containing Polymers
E.J. Goethals: The Formation of Cyclic Oligomers in the Cationic Polymerization of Heterocycles

Volume 24
Molecular Properties
130 figures, 33 tables.
III, 244 pages. 1977
Cloth DM 84,–; US $ 37.00
ISBN 3-540-08124-0

Contents:
E. Tsuchida, H. Nishide: Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity
S. Kawabata, H. Kawai: Strain Energy Density Functions of Rubber Vulcanizates from Biaxial Extension
D.T. Clark, ESCA Applied to Polymers
H. Inagaki: Polymer Separation and Characterization by Thin-Layer Chromatography

Volume 25
Polymer Chemistry
55 figures. VIII, 187 pages. 1977
Cloth DM 84,–; US $ 38.70
ISBN 3-540-08389-8

Contents:
M.L. Huggins: Preface
B.E. Davydov, B.A. Krentsel: Progress in the Chemistry of Polyconjugated Systems
A. Gandini: The Behaviour of Furan Derivatives in Polymerization Reactions
G.A. Gabrielyan, Z.A. Rogovin: Chemical Modifications of Fibre Forming Polymers and Copolymers of Acrylonitrile
T. Okubo, N. Ise: Synthetic Polyelectrolytes as Models of Nuclei Acids and Esterases

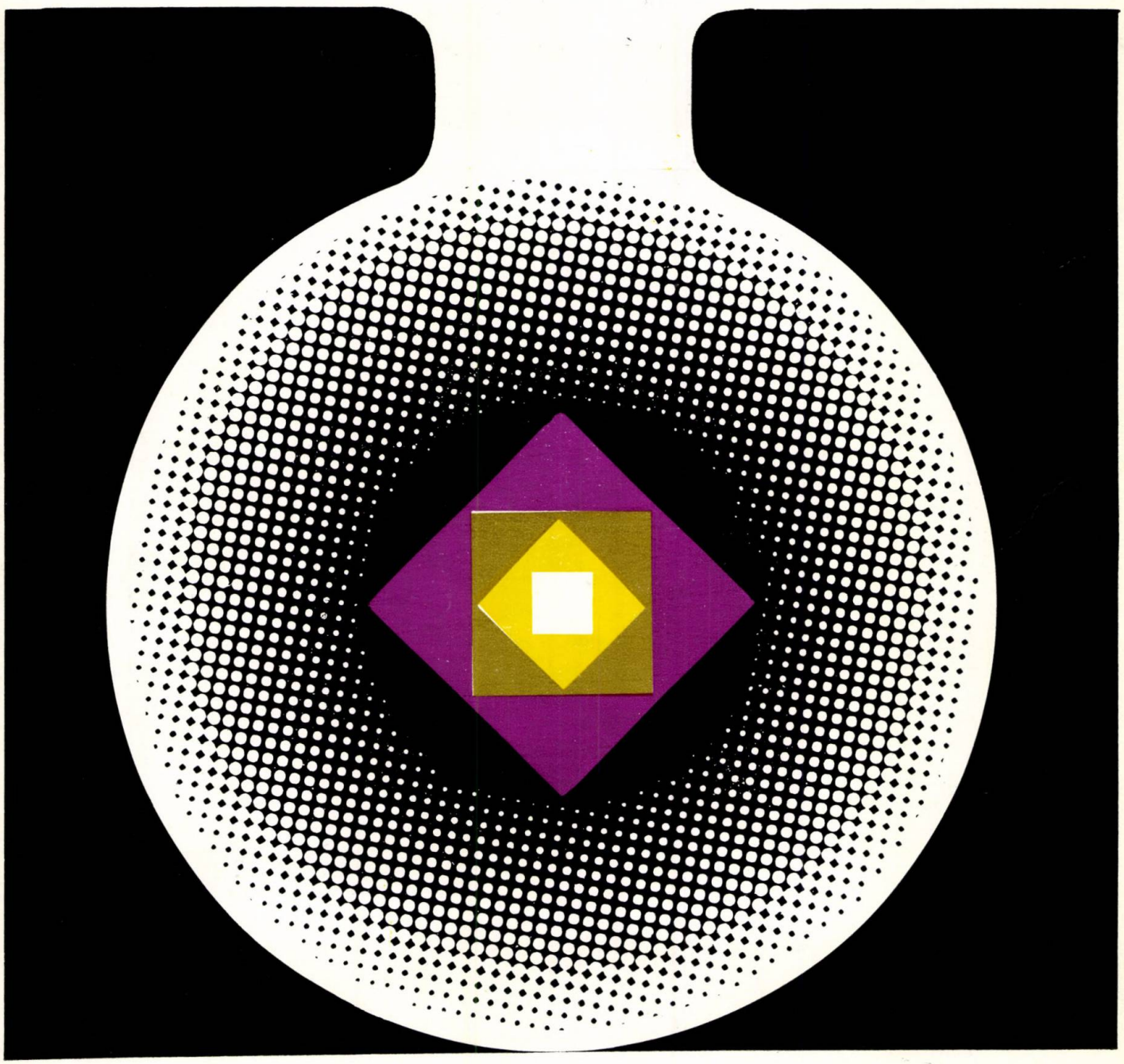
Prices are subject to change without notice

This is only a sampling of the many authoritative SPRINGER books on chemistry (in addition to the **Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry** and the **Beilstein Handbook of Organic Chemistry**) displayed in Hall 21, Booth 007 at the **International Chemistry Show**, from May 4-12, 1978 in **Bucharest**. (Please ask for our new Chemistry Catalog)

Springer-Verlag
Berlin West
Heidelberg
New York

PUBLICOM

ROMANIAN DYESTUFFS



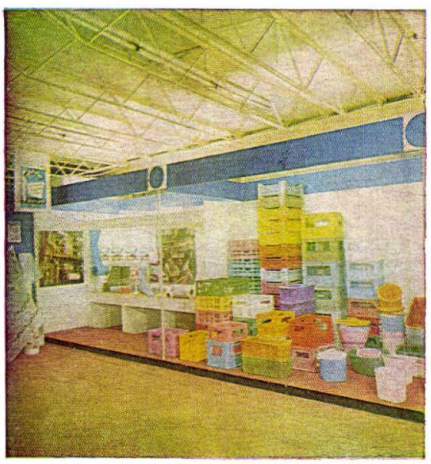
A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

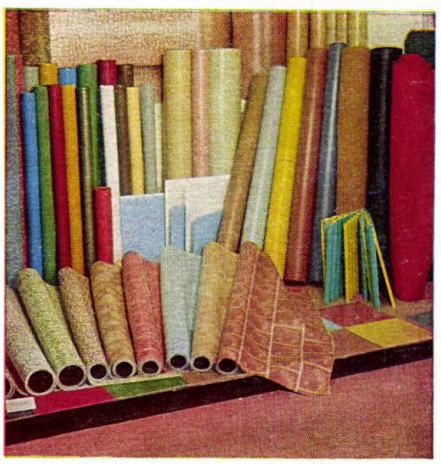
acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises which are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

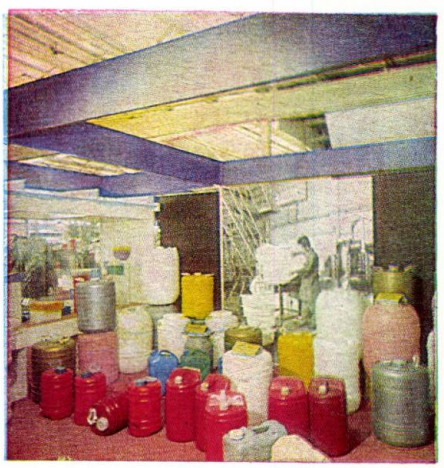
Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Bucharest — Romania • 10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36; Telex: 011184, 011185; P.O.B.: 525

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iaşi, Buzău and Focşani, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.







The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenţei • Telephone: 49 50 10, 49 50 60
• Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
• P.O.B.: 3915 • Cables: DANAZ-R Bucharest — ROMANIA

ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTIDIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

GEROVITAL H$_3$ ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA ® U, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, STREVITAL ®, BOICIL FORTE ®, SANSURDAL ®, ASPATOFORT ®, METASPAR ®, COVALITIN ® 1,2,3, DISTONOCALM ®, ULCOSILVANIL ®, ULCACETAMID ®, TROFOPAR ®

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd; Telephone: 16 06 36; Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525; Cables: CHIMIMPORTEXPORT • Bucharest — ROMANIA

chimimportexport

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
10, Republicii Bvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185, ● P.O.B.: 525
BUCHAREST – ROMANIA

EXPORTS:

INORGANIC CHEMICALS (chlorosodium products), ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS, ALKYLAMINES, ORGANIC ACIDS, PLASTICS MATERIALS, SYNTHETIC RUBBER, CARBON BLACK, AGRICULTURAL CHEMICALS (insecticides, herbicides, fungicides), PHARMACEUTICAL RAW MATERIALS, ORIGINAL PHARMACEUTICAL SPECIALITIES (Gerovital H_3®, Aslavital®, ETO®, Gastrofibran®, Folcisteina ® U, Pelox®, Boicil Forte®, Strevital®, Sansurdal®, Aspatofort®, Metaspar®, Covalitin®, Distonocalm®, Ulcosilvanil®, Ulcacetamid®, Trofopar®), COSMETICS AND PERFUMERY, DETERGENTS, SOAPS, DYESTUFFS, PAINTS AND VARNISHES, INK PRODUCTS, LACQUERS, SYNTHETIC RESINS, DILUENTS, INORGANIC PIGMENTS, PLASTICIZERS, CHEMICAL REAGENTS.

E 1446

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

REFERÁLVA

mai • 1978

5

vol. 29 • pag. 393–496

RCBUFU 29 (5) 393—496 (1978)

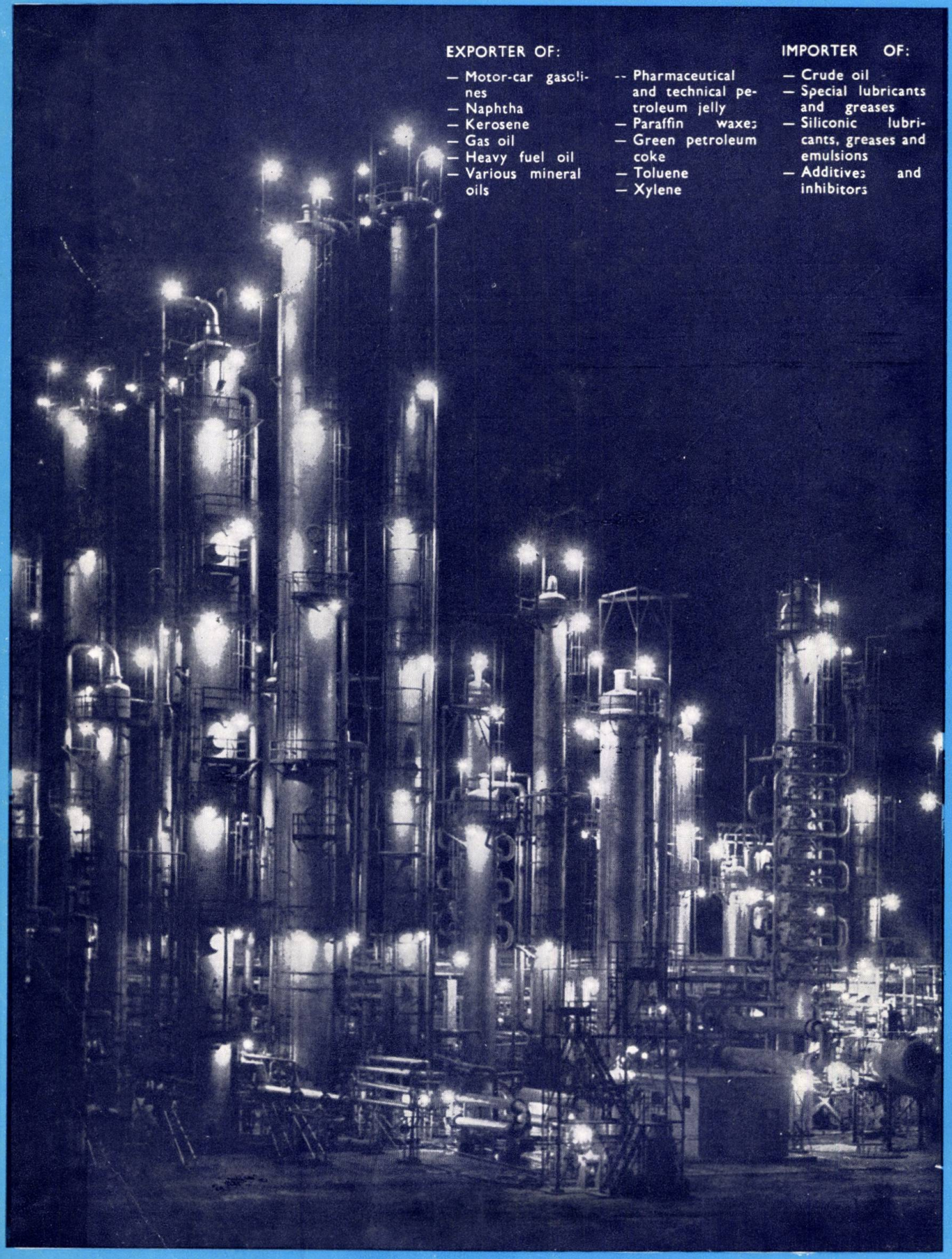
★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

petrolexport

30th YEARS ACTIVITY

FOREIGN TRADE COMPANY
BUCHAREST — ROMANIA ● 139, Calea Plevnei ● Telephone: 49.40.86 ● Telex: PETEX R 11519 ● Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST — ROMANIA

XXX
PETROLEXPORT BUCUREȘTI
1948 – 1978



EXPORTER OF:

- Motor-car gasolines
- Naphtha
- Kerosene
- Gas oil
- Heavy fuel oil
- Various mineral oils
- Pharmaceutical and technical petroleum jelly
- Paraffin waxes
- Green petroleum coke
- Toluene
- Xylene

IMPORTER OF:

- Crude oil
- Special lubricants and greases
- Siliconic lubricants, greases and emulsions
- Additives and inhibitors

ORSZÁGOS SZAKKÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1683

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

mai • 1978
5
vol. 29 • pag. 393–496

C. COCIAȘU și M. COROBEA
Perspective privind fabricarea 1,4-butandiolului 401

FR. F. NAN, L. HENNING-SCHLOSSER și A. SZALKAI
Produsele Medasol — derivați ai acrilamidei. I. Sinteză, proprietăți, utilizări 407

GH. I. BĂRBATU, V. CĂTUNEANU, V. IONESCU, N. IOANESI și GH. CHISELEF
Stabilirea susceptibilității la etilare a benzinelor cu ajutorul corelației multiple și al calculatorului electronic 411

M. ANDRUH, L. PATRON și M. BREZEANU
Combinații complexe polinucleare conținînd Fe (II) și Fe (III) 413

I. NIEDERKORN, S. TĂTARU și R. MATHE
Comportarea unor rășini schimbătoare de ioni în soluții cu compoziție ionică complexă 416

A. BÎLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN și D. STROESCU
Obținerea acidului fosforic, fosfatului secundar de amoniu și a fosfatului primar de potasiu, marcați cu ^{18}O 420

I. CIOLAN
Ecuații pentru calculul presiunii de vapori. II 422

O. IORDACHE
Model polistochastic al electrodifuziunii 424

L. BADEA
Optimizarea bilanțului de materiale al unei scheme complexe cu scop multiplu 427

D. GEANĂ și D. POPESCU
Calculul echilibrelor chimice multicomponente printr-o metodă de optimizare 433

O. MĂLĂNCIOIU
Modelarea electrică a proceselor de transmitere a căldurii 437

I. PEPENAR și E. PEPENAR
Comportarea electrochimică a armăturii de oțel zincate în beton. I. Studiul reacției dintre zinc și hidroxidul de calciu 445

V. BRÎNZOI și E. CONSTANTINESCU
Influența conținutului de apă asupra coroziunii aluminiului și zirconiului în soluții metanolice 450

O. GEORGESCU, GH. NICULAE și S. DRĂGAN
Aspecte privind influența conținutului de fenol din apele reziduale asupra concentrației în oxigen și a *p*H-ului 455

V. ARMEANU, S. VIȘAN și A. MEGHEA
Microdeterminarea spectrofotometrică a uraniului cu benzamidoximă 459

A. BLAZSEK-BODO, A. VARGA și I. KISS
Titrarea potențiometrică a penicilinelor cu ioni de mercur 464

I. ANGHELACHE
Metode de determinare a principalilor poluanți din gazele de eșapament ale autovehiculelor. III. Determinarea globală a hidrocarburilor prin metoda cromatografiei în fază gazoasă 468

I. OLTEANU și ȘT. CĂTĂNOIU
Probleme ale asimilării execuției separatoarelor de ceață 471

SCURTE COMUNICĂRI

S. FIȘEL, M. CARAMLĂU și F. BARBU
Determinarea spectrofotometrică a acidului fenilacetic 476

I. NEAMȚIU
Analiza cromatografică în strat subțire a unor fosfonați derivați de la acenaften 477

● Noutăți pe meridiane 478 ● Documentare 485
● Recenzii 454 ● Brevete 400, 444, 470

COPERTA: Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea. Vedere parțială

CONTENTS

C COCIAȘU, M COROBEA
Prospects of 1.4-Butandiol Production 401

FR. F. NAN, L HENNING-SCHLOSSER, A SZALKAI
The Medasol Products as Derivates of Acrylamide. I. Synthesis, Properties, Utilizations 407

GH I. BĂRBATU, V. CĂTUNEANU, V. IONESCU, N. IOANESI, GH. CHISELEF
Determining the Ethylation Susceptibility of Gasolines by Means of the Multiple Correlation and the Electronic Computer 411

M. ANDRUH, L. PATRON, M. BREZEANU
Complex Polynuclear Combinations Containing Fe (II) and Fe (III) 413

I. NIEDERKORN, S. TĂTARU, R. MATHE
The Behaviour of Some Ion-Exchange Resins in Solutions with Complex Ion Composition 416

A. BÎLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, D. STROESCU
The Obtention of ^{18}O-marked Phosphoric Acid, Secondary Ammonium Pfosphate and Primary Potassium Phosphate 420

I. CIOLAN
Equations for the Calculus of Vapour Pressure. II. 422

O. IORDACHE
A Polystochastic Model of Electrodiffusion 424

L. BADEA
Optimization of the Material Balance of a Murtipurpose Complex Flow Sheet 427

D. GEANĂ, D. POPESCU
The Calculus of the Multicomponent Chemical Equilibria by an Optimizing Method 433

O. MĂLĂNCIOIU
The Electric Modelling of Heat Conduction Processes 437

I. PEPENAR, E. PEPENAR
The Electrochemical Behaviour of the Zinc-Coated Steel Reinforcement in Concrete. I. A Study on the Reaction between Zinc and Calcium Hydroxide 445

V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU
The Influence of Water Content on the Corrosion of Aluminium and Zirconium in Methanolic Solutions 450

O. GEORGESCU, GH. NICULAE, S. DRĂGAN
Some Aspects concerning the Influence of the Phenol Content in Residual Waters on Oxygen Concentration and *p*H 455

V. ARMEANU, S. VIȘAN, A. MEGHEA
The Spectrophotometric Microdetermination of Uranium with Benzamidoxime 459

A. BLAZSEK-BODO, A. VARGA, I. KISS
Potentiometric Titration of Penicillins with Mercury Ions 464

I. ANGHELACHE
Determination Methods of the Main Polluents from the Exhaust Gases with Motor Vehicles. III. Global Determination of the Hydrocarbons by the Method of Chromatography in Gaseous Phase 468

I. OLTEANU, ȘT. CĂTĂNOIU
Assimilation Problems with Demister Production 471

BRIFF REPORTS

S. FIȘEL, M. CARAMLĂU, F. BARBU
The Spectrophotometric Determination of the Phenylacetic Acid 476

I. NEAMȚIU
The Thin-Layer Chromatographic Analysis of Some Phosphonates Derived from Acenaphtene 477

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România
COVER: The Rîmnicu-Vîlcea Chemical Combine. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

К. КОЧИАШУ, М. КОРОБЯ
Перспективы изготовлния 1,4-Бутандиола 401

ФР. Ф. НАН, Л. ХЕННИНГ-ШЛОССЕР и А. СОЛКОИ
Продукты Медасол-производные акриламида. I. Синтез, свойства, применения 407

Г. И. БЭРБАТУ, В. КЭТУНЯНУ, В. ИОНЕСКУ, Н. ИОАНЕСИ Г. КИСЕЛЕФ
Определение восприимчивости к этилированию бензинов при помощи множественной корреляции и ЭВМ 411

М. АНДРУХ, Л. ПАТРОН, М. БРЕЗЯНУ
Полиядерные комплексные соединения содержащие Fe (II) и Fe (III) 413

И. НИДЕРКОРН, С. ТЭТАРУ, Р. МАТЭ
Поведение некоторых ионообменных смол в растворах со сложным ионым составом 416

А. БЫЛДЯ, Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДАН, Д. СТРОЕСКУ
Получение фосфорной кислоты, вторичного фосфата аммония и первичного фосфата калия намеченные изотопом ^{18}O. 420

И. ЧОЛАН
Уравнения для вычисления давления паров. 422

О. ИОРДАКЕ
Полистохастическая модель электродиффузии 424

Л. БАДЕА
Оитимнзация баланса материалов сложной сждмы для мных разлияных челдй 427

Д. ДЖАНЭ, Д. ПОПЕСКУ
Расчёт многокомпонентных химических равновесий методом оптимизации 433

О. МЭЛЭНЧОЮ
Электрическое моделирование процессов теплопередачи 437

И. ПЕПЕНАР, Е. ПЕПЕНАР
Электрохимическое поведение оцинкованной стальной арматуры в бетоне. I. Изучение реакции цинка с гидроокисью кальция 445

В. БРЫНЗОЙ, Е. КОНСТАНТИНЕСКУ
Влияние водного содержания на коррозию алюминия и цинка в металноловых растворах 450

О. ДЖОРДЖЕСКУ, Г. НИКОЛАЕ, С. ДРЭГАН
О влиянии фенолового содержания сточных вод на концентрацию кислорода и на *p*H 455

В. АРМЯНУ, С. ВИШАН, А. МЕГЯ
Спектрофотометрическое микроопределение урана бензамидонином 459

А. БАЛАСЕК-БОДО, А. ВАРГА, И. КИШ
Изучение электродов употребляемых в потенциометрическом титрировании пенициллинов ионами ртути 464

И. АНГЕЛАКЕ
Методы определения важнейших загрязнителей выхлопных газов автомашин. III. Глобальное определение углеводородов методом газовой хроматографии 468

И. ОЛТЯНУ, ШТ. КЭТЭНОЮ
Проблемы ассимиляции изготовления туманоуловителей 471

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. ФИШЕЛЬ, М. КАРАМЛЭУ, Ф. БАРБУ
Спектрофотометрическое определение фенилацетовой кислоты 476

И. НЯМЦУ
Плёночнохроматрографический анализ некоторых фосфоновых производных аценафтена 477

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România,
ОБЛОЖКА: Химический Комбинат в городе Рымнику—Вылча. Деталь

INHALT

C. COCIAȘU, M. COROBEA
Perspektiven in der Herstellung des 1,4-Buthandiols 401
FR. F. NAN, L. HENNING-SCHLOSSER, A. SZALKAI
Medasol-Produkte, Derivate des Akrylamids. I. Synthese, Eigenschaften, Anwendungen 407
GH. I. BĂRBATU, V. CĂTUNEANU, V. IONESCU, N. IOANESI, GH. CHISELEF
Bestimmung der Suszeptibilität bei der Äthylierung der Benzine mittels vielfacher Korelation und des Automatrechners 411
M. ANDRUH, L. PATRON, M. BREZEANU
Mit Fe(II) und Fe(III) angereicherte polynukleare Komplexverbindungen 413
I. NIEDERKNOR, S. TĂTARU, R. MATHE
Verhalten einiger Ionenaustauschharze in Lösungen mit komplexen Ionenzausammensetzungen 416
A. BÎLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, D. STROESCU
Gewinnung der mit ^{18}O markierten Phosphorsäure, des sekundären Ammoniumphosphats und des primären Natriumphosphats 420
I. CIOLAN
Gleichungen für die Berechnung des Dampfdruckes. II 422
O. IORDACHE
Polystochastisches Modell der elektrischen Streuung 424
L. BADEA
Optimisierung der Materialbilanz eines komplexen Schema mit mehrfachem Zweck 427
D. GEANĂ, D. POPESCU
Berechnung der chemischen mehrkomponenten Gleichgewichte durch das Optimisierungsverfahren 433
O. MĂLĂNCIOIU
Elektrische Modellierung der Wärmeübertragungsprozesse 437
I. PEPENAR, E. PEPENAR
Elektrochemisches Verhalten der verzinkten Stahlbewehrung im Beton. I. Untersuchung der Reaktion zwischen Zink und Kalziumhydroxyd 445
V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU
Einfluss des Wassergehalts auf die Korrosion des Aluminiums und Zinks in Methanollösungen 450
O. GEORGESCU, GH. NICULAE, S. DRĂGAN
Aspekte in bezug auf den Einfluss des Phenolgehalts in den Abwässern auf die Sauerstoffkonzentration und das *p*H 455
V. ARMEANU, S. VIȘAN, A. MEGHEA
Spektrophotometrische Mikrobestimmung des Urans mit Benzamidoxin 459
A. BLASZEK-BODO, A. VARGA, I. KISS
Potentiometrische Titration der Penizilin mit Quecksilberionen 464
I. ANGHELACHE
Bestimmungsverfahren der Hauptverunreinigungen in den Abgasen der Kraftfahrzeuge. III. Globalbestimmung der Kohlenwasserstoffe durch die chromatographische Methode in der gasförmigen Phase 468
I. OLTEANU, ȘT. CĂTĂNOIU
Probleme der Produktionseinführung der Nebellöser 471

KURZNACHRICHTEN

S. FIȘEL, M. CARAMLĂU, F. BARBU
Spektrophotometrische Bestimmung der Phenylessigsäure 476
I. NEAMȚIU
Chromatographische Dünnschichtanalyse einiger Phosphone, Derivate des Azenaphthens 477

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

TITELBILD: Chemiekombinat Rîmnicu-Vîlcea. Teilansicht

SOMMAIRE

C. COCIAȘU, M. COROBEA
Perspectives de la fabrication du 1,4-butandiol 401
FR. F. NAN, L. HENNING-SCHLOSSER, A. SZALKAI
Les produits Medasol, derivés de l'acrylamide. I. Synthèse, propriétés, emplois 407
GH. I. BĂRBATU, V. CĂTUNEANU, V. IONESCU, N. IOANESI, GH. CHISELEF
Détermination de la susceptibilité à l'éthylation des essences à l'aide de la corrélation multiple et du calculateur électronique 411
M. ANDRUH, L. PATRON, M. BREZEANU
Combinaisons complexes polynucléaires contenant du Fe (II) et du Fe (III) 413
I. NIEDERKORN, S. TĂTARU, R. MATHE
Le comportement de certaines résines échangeuses d'ions dans des solutions à composition ionique complexe 416
A. BÎLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, D. STROESCU
L'obtention de l'acide phosphorique, du phosphate secondaire d'ammonium et du phosphate primaire de potassium marques ^{18}O 420
I. CIOLAN
Equations pour le calcul de la pression des vapeurs. II 422
O. IORDACHE
Modèle polystochastique de l'électrodiffusion 424
L. BADEA
Optimisation du bilan des matériaux d'un schéma technologique à objectifs multiples. 427
D. GEANĂ, D. POPESCU
Le calcul des équilibres chimiques multicomposants par une méthode d'optimisation 433
O. MĂLĂNCIOIU
Le modelage électrique des processus de transmission de la chaleur 437
I. PEPENAR, E. PEPENAR
Le comportement électrochimique de l'armature d'acier zinqué dans le béton .I. Etude de la réaction entre le zinc et l'hydroxyde de calcium 445
V. BRÎNZOI, E. CONSTANTINESCU
L'influence de la teneur en eau sur la corrosion de l'aluminium et du zirconium dans des solutions méthanoliques 450
O. GEORGESCU, GH. NICULAE, S. DRĂGAN
Aspects concernant l'influence de la teneur en phénol des eaux résiduelles sur la concentration en oxygène et le *p*H 455
V. ARMEANU, S. VIȘAN, A. MEGHEA
Microdétermination spectrophotométrique de l'uranium avec de la benzamidoxime 459
A. BLAZSEK-BODO, A. VARGA, I. KISS
Le titrage potentiométrique des pénicillines avec des ions de mercure 464
I. ANGHELACHE
Méthodes de détermination des principaux polluants dans les gaz d'évacuation des véhicules. III. Détermination globale des hydrocarbures par la méthode de la chromatographie en phase gazeuse 468
I. OLTEANU, ȘT. CĂTĂNOIU
Problèmes de l'assimilation de l'exécution des séparateurs de brouillard 471

BRÈVES COMMUNICATIONS

S. FIȘEL, M. CARAMLĂU, F. BARBU
Détermination spectrophotométrique de l'acide phénylacétique 476
I. NEAMȚIU
Analyse chromatographique en couche de certains phosphonates dérivés de l'acénaphtène 477

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Chimique de Rîmnicu-Vîlcea. Vue partiel

Tovarășei Elena Ceaușescu i-a fost înmînată Diploma de Membru de Onoare al Academiei de științe a statului Illinois

Cu prilejul vizitei de stat pe care președintele Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au efectuat-o în Statele Unite ale Americii la invitația președintelui Jimmy Carter și a doamnei Rosalynn Carter, tovarășa Elena Ceaușescu a primit în ziua de 13 aprilie a.c., la Blair House, pe profesorul Emanuel Merdinger, reprezentant al Consiliului de conducere al Academiei de științe a statului Illinois — S.U.A., cu soția. Profesorul american i-a înmînat tovarășei Elena Ceaușescu Diploma de Membru de Onoare al Academiei de științe a statului Illinois.

Luînd cuvîntul, profesorul Emanuel Merdinger a arătat: Decernarea acestei distincții, prima, de altfel, acordată de Academia de științe din Illinois unei personalități de peste hotare, reprezintă expresia recunoașterii de către membrii Consiliului de conducere a contribuției dumneavoastră deosebite la dezvoltarea cercetării științifice în domeniul chimiei.

Păstrez, a subliniat profesorul Merdinger, o vie amintire despre țara dumneavoastră, ca urmare a cinstei ce mi-a fost acordată de a fi fost primit de președintele României, domnul Nicolae Ceaușescu, cu care am avut, în 1972, un interesant și util schimb de păreri cu privire la dezvoltarea relațiilor americano-române în domeniul științei. M-am angajat atunci față de șeful statului român, a spus în continuarea cuvîntului său profesorul american, să nu precupețesc nici un efort pentru încurajarea contactelor multilaterale între oamenii de știință din cele două țări, să contribui cu cît îmi stă în putință la promovarea intereselor României în Statele Unite ale Americii și împărtășesc astăzi sentimentul de mulțumire personală că la dezvoltarea relațiilor româno-americane mi-am adus și eu o modestă contribuție.

Primiți, stimată doamnă academician, titlul onorific conferit de Academia de științe a statului Illinois ca pe o recunoaștere atît a meritelor științei românești, pe care o reprezentați, cît și a prestigiului internațional de care țara dvs. se bucură în prezent, pentru politica sa independentă, pentru contribuția activă la promovarea păcii în lume.

Răspunzînd, tovarășa Elena Ceaușescu a dat expresie sentimentelor de satisfacție pe care le trăiește ori de cîte ori contribuția științei românești la dezvoltarea științei în general este apreciată peste hotare, considerînd că, prin aceasta, se aduce un elogiu capacității creatoare a poporului român. Doresc, a arătat tovarășa Elena Ceaușescu, să mulțumesc în mod deosebit pentru distincția ce mi-a fost acordată.

Sînt deosebit de bucuroasă pentru faptul că oamenii de știință din țara noastră — de care și dumneavoastră sînteți legat, ca fiu al României — — sînt prețuiți în Statele Unite ale Americii. Sînt bucuroasă, de asemenea, pentru faptul că, fiind cetățean al S.U.A., n-ați uitat România, că prețuiți țara în care v-ați născut.

În încheierea cuvîntului său, tovarășa Elena Ceaușescu și-a exprimat încrederea că, printr-o strînsă conlucrare, oamenii de știință români și americani vor face totul pentru a pune rezultatele cercetărilor în slujba păcii, prieteniei și progresului general al omenirii.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu au participat la deschiderea oficială a Tîrgului internațional de primăvară—TIBCO'78 și a Salonului internațional al chimiei

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu au participat, în ziua de 4 mai a.c., la deschiderea oficială a Tîrgului internațional de primăvară — TIBCO'78 și a Salonului internațional al chimiei, manifestări economico-comerciale de prestigiu găzduite, în ultimul timp, anual de capitala țării noastre.

La festivitatea inaugurării au luat parte tovarășii Manea Mănescu, Iosif Banc, Emil Bobu, Virgil Cazacu, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Constantin Dăscălescu, Ion Dincă, Janos Fazekas, Petre Lupu, Paul Niculescu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Virgil Trofin, Iosif Uglar, Ilie Verdeț, Ștefan Voitec, Ștefan Andrei, Ion Coman, Teodor Coman, Mihai Dalea, Miu Dobrescu, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Vasile Patilineț, Ion Ursu, Richard Winter, Vasile Mușat, membri ai C.C. al P.C.R. și ai guvernului, conducători de instituții, de centrale, mari întreprinderi industriale și de comerț exterior, specialiști, oameni ai muncii.

Erau prezenți șefi ai misiunilor diplomatice, membri ai corpului diplomatic, directori ai pavilioanelor țărilor participante, corespondenți ai presei străine.

★

La sosirea la complexul expozițional din Piața Scînteii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați cu deosebită căldură, cu sentimente de aleasă stimă și respect de mii de bucureșteni.

Grupuri de tineri le-au oferit buchete de flori.

Fanfara militară a intonat Imnul de stat al Republicii Socialiste România.

Adresîndu-se tovarășului Nicolae Ceaușescu, tovarășei Elena Ceaușescu, viceprim-ministrul guvernului, ministrul comerțului exterior și cooperării economice internaționale, tovarășul Cornel Burtică a spus:

«Vă rog să-mi permiteți să salut cu deosebit respect și înaltă stimă prezența la această manifestare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, văzînd în aceasta **încă o** dovadă a interesului și grijii permanente și deosebite a președintelui țării pentru continua dezvoltare a relațiilor economice internaționale ale României, pentru întărirea colaborării țării noastre cu toate statele lumii.

Permiteți-mi să prezint un respectuos și călduros omagiu tovarășei Elena Ceaușescu, prezentă la manifestarea noastră, și să salut cu căldură pe ceilalți membri ai conducerii partidului și statului».

După ce a salutat cu satisfacție prezența la deschiderea Tîrgului de primăvară a unor oaspeți de peste hotare, precum și a șefilor de misiuni diplomatice, a membrilor corpului diplomatic, vorbitorul a spus:

«În spiritul orientărilor generale ale politicii externe a partidului și statului nostru, Tîrgul internațional de bunuri de consum și Salonul internațional al chimiei de la București își propun să contribuie la mai buna cunoaștere între națiuni, la stimularea și dezvoltarea schimburilor și cooperării economice

între state, să reprezinte o manifestare a prieteniei și colaborării între popoare. De aceea, ne exprimăm satisfacția că, alături de cei aproape 100 de expozanți români, participă peste 500 de firme din 27 de țări ale lumii, anunțîndu-și, totodată, prezența pentru tratative și încheieri de contracte un foarte mare număr de alte firme de pe toate continentele».

Președintele Republicii Socialiste România a fost rugat să taie panglica inaugurală, deschizînd prin acest gest simbolic, în aplauzele puternice ale celor prezenți, cea de a V-a ediție a Tîrgului internațional de primăvară — TIBCO și a II-a ediție a Salonului internațional al chimiei.

A V-a ediție a TIBCO și a II-a ediție a Salonului internațional al chimiei au confirmat — ca adevărate imagini-sinteză — potențialul mereu în creștere al industriei românești, calitatea și competitivitatea tot mai evidente ale produselor realizate de unitățile industriei noastre socialiste, posibilitățile sporite pe care le are acum România de a lărgi și intensifica participarea ei la diviziunea internațională a muncii, la circuitul mondial de valori materiale. Interesul real față de progresele înregistrate de România socialistă în dezvoltarea și modernizarea continuă a industriei sale l-a demonstrat atît numărul mare de țări reprezentate la actualele ediții, cît și suprafața sporită de expunere rezervată participanților. S-a remarcat prezența la această ediție a numărului mare de firme străine de elită, producătoare de chimicale și de bunuri de consum, înaltul nivel tehnic și calitatea ridicată a exponatelor ceea ce a creat cadrul optim desfășurării unor fructuoase contacte, schimburi de idei și experiență, încheieri de tranzacții.

În mod firesc, și de această dată țara noastră a fost principalul expozant: 23 de întreprinderi de comerț exterior au prezentat pe o suprafață de aproximativ 14 500 m.p., în cinci pavilioane, cît și pe platforme exterioare, produse reprezentative realizate în peste 100 de centrale industriale, uzine și fabrici. Larga paletă a tipurilor de mașini și instalații, a sortimentelor de produse chimice, de larg consum, alimentare expuse la ediția din această primăvară a tîrgului au reflectat maturitatea economiei noastre naționale, capacitatea ei sporită de a răspunde cu promptitudine cerințelor și exigențelor mereu în creștere ale cumpărătorilor interni și de peste hotare, marile ei posibilități de a participa activ la comerțul mondial.

Vizita a început cu pavilionul României din cadrul Salonului internațional al chimiei.

Cea de a II-a ediție a acestei importante manifestări economice găzduite de țara noastră a confirmat ritmul accelerat în care se dezvoltă în ultimul timp această modernă ramură a industriei noastre socialiste, diversificarea și modernizarea neîntreruptă a produselor ei, ca urmare a introducerii largi și sistematice a progresului tehnic.

Din suita de noutăți de prestigiu ale chimiei a reținut atenția tehnologia de obținere a cauciucului poliizoprenic pe un procedeu original românesc. Pe baza acestei tehnologii, invenție a unui colectiv de specialiști ai Institutului central de chimie, condus de tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, s-a realizat la Combinatul petrochimic de la Brazi o instalație cu o capacitate anuală de producție de 30 000 de tone, care în prezent se află în probe tehnologice.

Secretarului general al partidului i-au fost prezentate de către ministrul industriei chimice Mihail Florescu schemele unor instalații petrochimice, ale căror tehnologii au fost elaborate de specialiștii noștri, folosite în industria chimică și de prelucrare a țițeiului și oferite în număr din ce în ce mai mare la export.

Înaltul nivel tehnic al utilajului petrochimic românesc, valoroasele rezultate ale intensei cercetări chimice ce se desfășoară în institutele de specialitate, competența și hărnicia chimiștilor s-au regăsit în gama largă, variată, în calitatea și aspectul modern al produselor expuse.

Au reținut atenția bogatul sortiment de fire și fibre sintetice, al articolelor din cauciuc românesc și mase plastice, diversitatea tipurilor de anvelope, standul consacrat realizărilor întreprinderilor românești de medicamente.

Standul rezervat cosmeticii a ilustrat, prin varietatea sortimentală și calitatea produselor, progresul vizibil realizat în ultimul timp de acest important sector al industriei noastre chimice.

Tovarășului Nicolae Ceaușescu i-au fost prezentate apoi exponatele din sectorul ce poartă ca generic «Chimia în slujba agriculturii». Întreprinderile producătoare au expus un larg evantai de produse ce și-au cîștigat un binemeritat prestigiu pe piața internațională, fiind din ce în ce mai solicitate la export.

S-a vizitat în continuare sectorul destinat exponatelor din domeniul rafinăriilor și petrochimiei, produse solicitate pe piața internă și externă în cantități din ce în ce mai mari, datorită nivelului calitativ ridicat.

Multitudinea și varietatea produselor chimice pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu le-au examinat cu atenție în pavilion au fost întregite de numărul mare de instalații, echipamente și utilaje chimice și petrochimice expuse în aer liber.

Prin machete și fotografii au fost reproduse obiective petrochimice pe care România le-a construit sau le construiește în numeroase țări din Europa, Asia și Africa. Între acestea: rafinăria de la Banias, cu o capacitate de prelucrare de 6 milioane tone pe an, și Complexul de îngrășăminte tip triplusuperfosfat de la Holms (Siria) cu o capacitate anuală de 450 mii tone, Fabrica de acid sulfuric de la Samsun (Turcia), instalația de fibre poliacrilonitrilice din R.P.D. Coreeană.

Au reținut atenția, de asemenea, caracteristicile tehnice de vîrf ale unor instalații și piese recent asimilate, cum sînt coturile de întoarcere pentru cuptoarele de rafinării, virole și capace placate cu inox, ventilatoare cu palete reglabile, utilajele destinate să funcționeze în medii corosive. Printre produsele realizate recent de industria noastră de utilaj chimic, și care se bucură de o bună apreciere la export, se remarcă reactoarele care lucrează pînă la temperaturi de 250°C și debit pînă la 800 m^3 pe oră, rezervoarele din poliesteri armați cu fibre de sticlă pentru capacități de 100 000 și 150 000 litri. Gradul înalt de automatizare, precum și acțiunea de cibernetizare a industriei noastre chimice au fost ilustrate de gama largă de aparate indicatoare de măsură și control pentru temperatură, presiune, nivel și debit mediu al instalațiilor, sistemele românești de calcul electronic, calculatoarele de proces și miniproces.

Secretarul general al partidului a apreciat efortul conjugat al cercetătorilor, proiectanților, al tuturor celor care lucrează în această deosebit de importantă ramură a industriei noastre pentru ridicarea continuă a nivelului de competitivitate a produselor chimice românești.

Au fost vizitate apoi pavilioanele care au găzduit mașinile și instalațiile destinate industriei ușoare, industriei alimentare, economiei forestiere și industriei materialelor de construcții, industriei electrotehnice și electronice, pavilioanele și standurile expozanților de peste hotare.

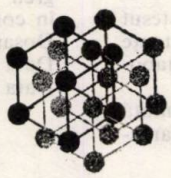
La plecarea din complexul expozițional din Piața Scînteii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, au fost salutați cu aceleași calde sentimente de dragoste și stimă, cu urale și ovații.

★

Între 4 și 12 mai a.c., pe întreaga lor durată Tîrgul internațional de primăvară TIBCO'78 și cel de al doilea Salon internațional al chimiei au fost vizitate de peste 170 000 persoane, printre care un mare număr de specialiști din țară și străinătate, oameni de afaceri, turiști.

Unanime aprecieri au prilejuit standurile Salonului chimiei prin bogăția și înalta calitate, varietatea produselor chimice, utilajelor, instalațiilor, proceselor tehnologice din domeniul chimiei, petrochimiei, prelucrării țițeiului situate la nivel mondial. Salonul a prilejuit o serie de manifestări conexe ca: prezentarea de filme cu aspecte din dezvoltarea unor sectoare ale industriei chimice, demonstrații de tratamente cu cosmetice produse de industria noastră chimică, dezbaterea organizată de filiala Asociației române de marketing AROMAR — București pe tema « Promovarea produselor chimice românești prin intermediul tîrgurilor și expozițiilor internaționale », ș.a.

Toate acestea evidențiază potențialul înalt al industriei chimice românești care aduce o contribuție importantă la progresul economiei naționale, la extinderea relațiilor internaționale.



brevete

COMPOZIȚIE DE ACOPERIRE PENTRU PROTECȚIA ANTICOROSIVĂ A SUPRAFEȚELOR METALICE

BREVET R.S.R. Nr. 62667

Invenția se referă la o compoziție semidură de acoperire pentru protecția anticorosivă în climat sever și de lungă durată a mașinilor, sculelor și a altor piese metalice vopsite și nevopsite.

Compoziția este constituită din: 30 — 60% săpun mixt de calciu-bariu alcătuit din 90 — 97% petrolatum oxidat, avînd indicele de saponificare de 60 — 100 mg KOH/g și din 3 — 10% acizi grași sintetici din parafină oxidată, avînd indicele de saponificare de 160 — 220 mg KOH/g, hidroxid de bariu tehnic cu un conținut de circa 52% $Ba(OH)_2$, în cantitate corespunzătoare neutralizării a 10 — 20% din aciditatea totală și hidroxid de calciu tehnic în cantitate corespunzătoare neutralizării pînă la un $pH = 7,5 — 8,5$; 40 — 70% white-spirit parafinos suprarafinat și eventual 0,1 — 0,4%, raportat la săpunul mixt de bază, benzotiazol, ca aditiv pentru protecție la neferoase.

Compoziția, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— asigură o peliculă foarte aderentă, semidură, elastică, cu o grosime convenabilă =40 — 60 microni;

— asigură o bună protecție a mașinilor, pieselor metalice, sculelor, pe timp îndelungat de 1 — 3 ani, în diverse climate, cu o bună rezistență în climat marin;

— conferă protecție mecanică foarte bună, necesară sculelor fine, roților dințate etc.;

— asigură menținerea acurateței pieselor pe timpul manipulării lor;

— pelicula de protecție este rezistentă într-un interval larg de temperatură, —40 — +75° C;

— aplicarea se face ușor, prin pulverizare, pensulare sau imersie la temperatura ambiantă;

— deconservarea se realizează ușor, cu solvenți petrolieri, jet de apă caldă, abur sau soluții slab alcaline;

— se prepară printr-o tehnologie simplă, din materii prime accesibile, reziduale, cu un cost relativ scăzut.

Dosar nr. 76328
Data înregistrării: 15.10.1973
Data publicării: 10.10.1977
Int. Cl.²: C 10 M 5/08
C 10 M 5/16
C09 D 5/08
Titular: Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice-Ploiești.

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI PREPARAT DIN ȚESUT PLACENTAR CU ACTIVITATE HEPATOPROTECTOARE

BREVET R.S.R. Nr. 62562

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui preparat din țesut placentar uman, constituit din componente care acționează la nivelul biomembranelor, asigurînd astfel o funcționalitate normală a celulei hepatice.

Prezenta invenție lărgește gama substanțelor cu efect hepatoprotector prin aceea că, în scopul obținerii unei substanțe hepatoprotectoare naturale — factor hepatotrop 2 — de origină placentară, țesutul placentar uman, din care s-au separat gamaglobulinele, se supune extracției cu o soluție apoasă de săruri alcaline cu un conținut de ioni de 0,1 — 0,15 și pH de 6,2 — 6,4. Se precipită apoi cu etanol 40% la un $pH = 5,6 — 5,8$ și la temperatura de —5°C, macromoleculele proteice și glicoproteice separîndu-se, iar supernatanul obținut se supune adsorbției cu gel de hidoxid de aluminiu la $pH = 7,2 — 7,4$, pentru îndepărtarea pigmenților.

Pentru o purificare avansată, urmează absorbția și desorbția pe un schimbător de anioni — anionit — la pH neutru, moleculele active fiind apoi eluate cu soluții de NaCl 0,5% la $pH = 4,4 — 4,5$.

Iuvenția prezintă următoarele avantaje:

— se realizează la nivel industrial un extract de țesut placentar uman cu un conținut bine definit în substanțe chimice biologic active avînd un rol primordial în metabolismul celulelor hepatice la nivelul membranei;

— se realizează din deșeuri de placentă umană rezultată după prelucrarea placentelor în vederea obținerii gamaglo-bulinelor umane, deci economicitatea procedeului este mare.

Dosar nr. 73147
Data înregistrării: 14.12.1972
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl².: A 01 K 17/00
Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, București.

PROCEDEU DE OBȚINERE A SPONGIEI DE PLATINĂ — RODIU DE PURITATE ÎNALTĂ

BREVET R.S.R. Nr. 62712

Invenția se referă la un procedeu de obținere a spongiei de platină — rodiu de puritate înaltă.

Procedeul de obținere a spongiei de platină — rodiu, de puritate înaltă, constă în dizolvarea sitelor catalizatoare uzate în apă regală și conversia platinei și rodiului în clorocomplecși. În scopul evitării hidrolizei metalelor platinice, amestecul de reacție conținînd clorocomplecși se aduce în contact cu soluția de clorură de sodiu 30%, cînd are loc convertirea acizilor cloro-complecși de platină și rodiu în sărurile lor de sodiu, după care amestecul obținut se dizolvă în apă distilată prin încălzire la 60 — 70°C, se filtrează, iar filtratul obținut avînd un $pH = 1,0 — 1,2$, este trecut peste o coloană cu Vionit CS-3 forma H^+, pe care se reține metalele comune, iar cele platinice sînt precipitate din efluent cu hidrat de hidrazină sub formă de negruri care prin calcinare la 700°C în atmosferă de hidrogen și răcire în atmosferă de CO_2 se transformă în spongie.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite prelucrarea unor șarje de 300 g sită catalizatoare uzată în vederea obținerii spongiei de platină — rodiu, de puritate 99,9% într-un interval de timp de 190 ore, cu un randament în metale platinice de 99,8%;

— reduce timpul de lucru în faza de dizolvare a sitei și de conversie a acizilor clorocomplecși la sărurile lor de sodiu;

— asigură o separare totală a metalelor comune de cele platinice în faza de schimb ionic, astfel încît metalele platinice extrase din această soluție au o puritate de 99,9%, fără să mai fie necesar nici un tratament suplimentar de purificare a acestora;

— asigură obținerea unei spongii constituită dintr-un amestec intim de platină metalică și rodiu metalic datorită calcinării în atmosferă de hidrogen și răcirii în atmosferă de bioxid de carbon.

Dosar nr. 80857
Data înregistrării: 19.12.1974
Data publicării: 05.11.1977
Int. Cl²: B 01 J 20/32
Titular:
Întreprinderea de aparate de măsură și control, Otopeni

PROCEDEU DE OBȚINERE A 2-IZOPROPIL-1,3-DIOXALANULUI

BREVET R.S.R. Nr. 62685

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 2-izopropil--1,3-dioxalanului, în scopul utilizării lui ca solvent și diluant pentru lacuri și vopsele.

Procedeul de obținere a 2-izopropil-1,3-dioxalanului constă în faptul că se supun unei condensări nucleofile etilenglicol și izobutiraldehidă, luate în raport molar de 1,1 — 1,2, la temperatura de 75 — 120°C, pînă la separarea apei de reacție, în prezență de 0,3 — 0,5% greutate, raportat la cantitatea de etilenglicol folosită, sulfat acid alcalin, de sodiu sau potasiu, drept catalizator care, după separarea prin filtrare a produsului brut de reacție, se reutilizează, iar produsul brut de reacție este supus purificării prin distilare.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— se elimină din procesul de sinteză faza de neutralizare cu un agent bazic;

— se creează posibilitatea recuperării printr-o simplă filtrare a catalizatorului și a reutilizării lui;

— se asigură posibilitatea înlocuirii unor solvenți mai greu accesibili, ca *n*-propanol, *n*-butan, acetat de *n*-butil, în compozițiile de lacuri, vopsele și cerneluri.

Dosar nr. 78032
Data înregistrării: 14.03.1974
Data publicării: 01.10.1977
Int. Cl.²: C 07 D 316/08; C 07 D 317/12
Titular: Combinatul petrochimic „Solventul", Timișoara

CORNELIU COCIAȘU
MIHAI COROBEA

Perspective privind fabricarea 1,4-butandiolului

D.C. 661.725.4

The preparation methods of 1.4-butandiol from petrochemical raw materials such as acetylene, maleic anhydride, propene, butadiene are presented, insisting on Reppe's process which is the most frequently used. Some economic considerations are made concerning this process and others which can be taken into consideration.

1,4-Butandiolul (1,4-butilenglicol, 1,4-tetrametilenglicol, 1,4-diol 14 B) este un important produs al industriei chimice organice de bază, care a cunoscut în ultimul deceniu o mare dezvoltare, datorită numeroaselor sale utilizări ca atare sau ca intermediar pentru obținerea unor compuși folosiți în multe sectoare ale industriei. 1,4-Butandiolul s-a obținut, ca produs intermediar în cursul fabricării butadienei, monomer necesar pentru cauciucurile sintetice Buna, după metoda elaborată de Reppe și colaboratorii săi, pornind de la acetilenă și aldehidă formică.

În ultimii ani, pe plan mondial s-a manifestat o preocupare permanentă pentru modernizarea tehnologiilor și creșterea producției de 1,4-butandiol, ca urmare a măririi consumului acestuia.

În acest sens se menționează că o mare cantitate din acest produs se utilizează la obținerea polibutilentereftalatului (PBT), folosit ca plastifiant pentru unii polimeri termoplastici (acetat de celuloză, policlorură de vinil, esteri polivinilici, poliacrilați, polimetacrilați, poliacetali, poliamide, policarbonați, polisulfone etc.) și filamente, cît și a tetrahidrofuranului, solvent cu largi aplicații în industrie și, intermediar în industria chimică de sinteză. O cantitate însemnată de 1,4-butandiol se consumă pentru fabricarea poliesterilor și a poliuretanilor utilizați la obținerea fibrelor sintetice, elastomerilor cu rezistențe remarcabile la rupere și la tracțiune la temperaturi joase și la fabricarea spumelor poliuretanice. Prin dehidrogenarea 1,4-butandiolului cu catalizatori de cupru se obține γ-butirolactona care se utilizează la fabricarea γ-pirolidonei, intermediar pentru N-metilpirolidonă. Ultima substanță se utilizează ca solvent pentru separarea butadienei din fracțiunea C_4 rezultată la piroliza materiilor prime lichide sau la obținerea vinilpirolidonei și a polivinilpirolidonei sau a copolimerilor cu acetatul de vinil, produse cu numeroase aplicații în industria farmaceutică, în industria cosmetică, în industria textilă, în industria alimentară, în industria lacurilor și a cernelurilor, în industria electronică, în industria fibrelor sintetice [1], a nailonului 4 [2] etc. Prin oxidarea 1,4-butandiolului cu acid azotic se obține acidul succinic, iar prin tratarea cu acid clorhidric se ajunge, via diclorbutan, la hexametilendiamină, acid adipic și caprolactamă, materii prime pentru obținerea de poliamide. Datorită proprietăților sale plastifiante, 1,4-butandiolul a găsit un debușeu și în industria textilă și a hîrtiei. Fiind un glicol, el poate substitui în multe cazuri glicerina și etilenglicolul ca atare [3, 4].

Obținerea 1,4-butandiolului se poate realiza pe mai multe filiere tehnologice, cu mențiunea că industrial, pînă la nivelul anului 1977, s-a aplicat cu precădere procedeul Reppe din acetilenă și aldehidă formică. Excepțiile le constituie două instalații de tonaj mediu realizate în Japonia, unde s-au aplicat procedeele din 1,4-diclor-2-butenă și din anhidridă maleică.

În cele ce urmează se vor prezenta procedeele tehnologice de obținere a 1,4-butandiolului descrise în literatura de specialitate.

a. *Procedeul Reppe*

Metoda principală de obținere a 1,4-butandiolului constă în condensarea acetilenei cu aldehida formică la 2-butin-1,4-diol, urmată de hidrogenarea acestuia la 1,4-butandiol [3, 5, 6].

Sinteza 2-butin-1,4-diolului are loc într-o fază tehnologică în două trepte. În prima, are loc formarea alcoolului propargilic prin adiția aldehidei formice la acetilenă:

$$HC \equiv CH + CH_2O \rightarrow HC \equiv C - CH_2OH$$
$$\Delta H = -69{,}36 \text{ kJ/mol } (-17 \text{ kcal/mol}).$$

În a doua treaptă, sub acțiunea catalizatorului, se adiționează o nouă moleculă de aldehidă formică la alcoolul propargilic și se obține 2-butin-1,4-diol:

$$HC \equiv C-CH_2OH + CH_2O \rightarrow HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH$$
$$\Delta H = -155 \text{ kJ/mol } (-38 \text{ kcal/mol})$$

Catalizatorul utilizat este acetilura de cupru depusă pe un suport de silice, la care se adaugă oxid de bismut. Conținutul de cupru metalic este de 12–15%. Rolul bismutului (3–4%) este de a inhiba formarea produselor secundare, ca de exemplu cuprenul. În unele brevete se indică reacția acetilenei cu aldehidă formică în soluție apoasă alcalină, în prezență de acetilură de cupru pe suport, în randamente cantitative [7–10].

După cum s-a arătat, ca produs intermediar se formează alcoolul propargilic. În funcție de necesități se pot varia condițiile de lucru, astfel, încît să se obțină unul sau altul dintre produși.

Se poate lucra cu aldehidă formică atît în fază gazoasă, cît și în fază lichidă. În primul caz, căldura de reacție obținută prin însumarea căldurilor de reacție ale celor două trepte este de −224,4 kJ/mol (−55 kcal/mol), iar în cel de-al doilea caz, de numai − 97,9 kJ/mol (−24 kcal/mol). În a doua etapă tehnologic are loc hidrogenarea catalitică a 2-butin-1,4-diolului, la presiuni de 200–300 at și la o temperatură de circa 100°C, la 1,4-butandiol, cu formarea intermediarului 2-buten-1,4-diol, după ecuațiile:

$$HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH + H_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2-CH = CH-CH_2OH$$
$$HOCH_2-CH = CH-CH_2OH + H_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

Căldura de reacție globală este: $\Delta H = -245$ kJ/mol (−60 kcal/mol). Alături de produsul principal, se formează și alcoolul butilic prin reacțiile:

$$HOCH_2-CH=CH-CH_2OH \xrightarrow{{}^1/_2H_2}$$
$$\rightarrow HOCH_2-CH_2-CH_2-CHO$$
$$HOCH_2-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\rightarrow CH_2=CH-CH_3-CHO$$
$$CH_2=CH-CH_2-CHO + 2H_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

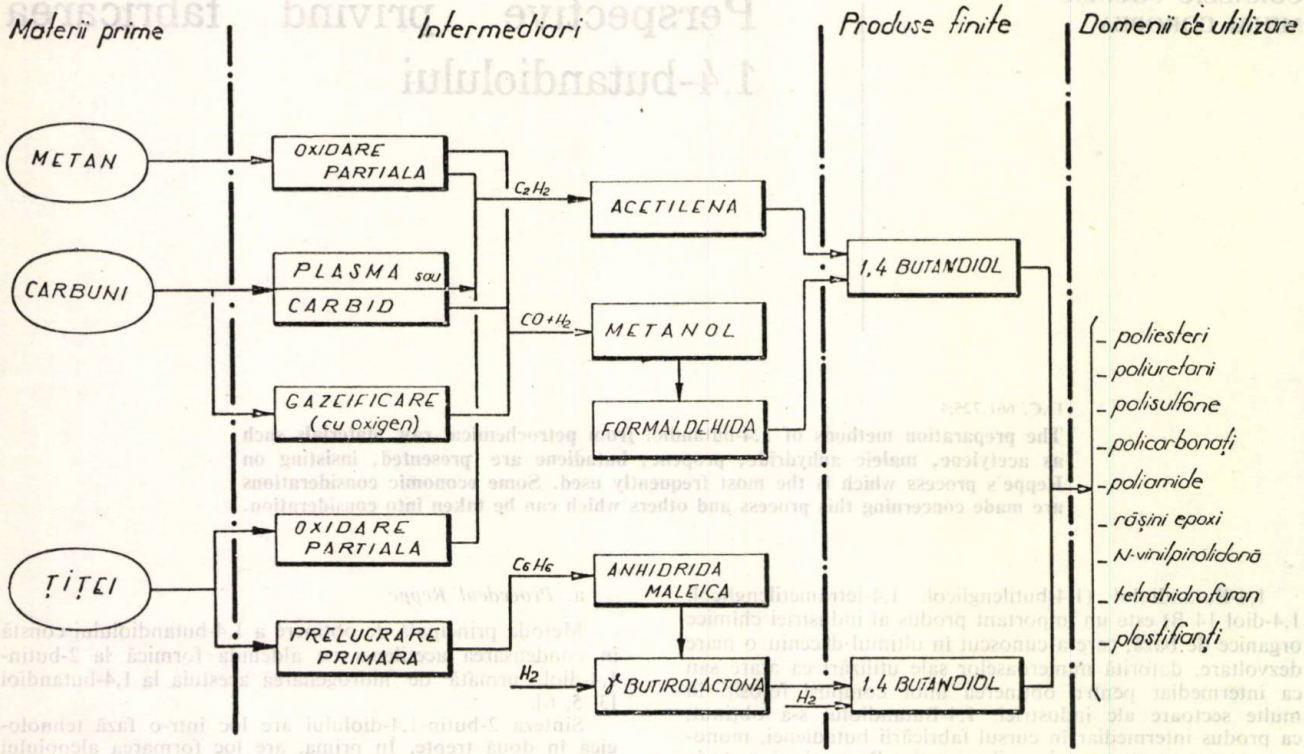


Fig. 1. Schema de flux privind filierele de fabricare şi utilizare a 1,4-butandiol

La început, hidrogenarea 2-butin-1,4-diolului se conduce pînă la 2-buten-1,4-diol. Peste această treaptă trebuie să se treacă rapid, pentru a se evita formarea aldehidei gama-hidroxibutirice, care se hidrogenează mai greu la 1,4-butandiol. Din acest motiv, temperatura în coloana de reacţie nu va trebui să depăşească 140°C. Temperaturile mai înalte favorizează deshidratarea 1,4-butandiolului. Alcoolul butilic rezultat din aldehida gama — hidroxibutirică, se poate considera ca un intermediar de hidrogenare — obţinut la rîndul său din produsul de hidrogenare incompletă a 2-butin-1,4-diolului.

Pentru hidrogenarea 2-butin-1,4-diolului, în literatura de brevete sînt descrişi numeroşi catalizatori. În primele lucrări ale lui R e p p e s-a lucrat cu catalizatori de nichel a căror viaţă era scurtă; catalizatori îmbunătăţiţi de tipul nichel Raney [11, 12], în două trepte; prima treaptă, hidrogenarea cu nichel Raney şi în continuare cu un catalizator de oxizi de Ni—Cu—Mn pe suport de silicagel [13], catalizator Ni—Cr (14); catalizator pentru hidrogenare la temperaturi de sub 0°C, pentru a se reduce formarea de polimeri [15]; nichel Raney — acetat de cupru sub formă de pastă (3); oxizi de Cu—Co—Mn—P şi Ni—Cu—Cr pe suport de piatră ponce [3, 16]; Ni—Cu—Cr pe suport de alumină [17, 18] sau burete de zinc [3] sau paladiu pe suport de cărbune [3].

Fabricarea 1,4-butandiolului [3, 5, 19, 20] a ridicat unele probleme datorită faptului că se lucrează, cu acetilenă sub presiune şi a impus elaborarea unor tehnici speciale, care au fost rezolvate în lucrările lui R e p p e şi ale colaboratorilor săi. Acetilena se poate descompune, datorită instabilităţii ei, cu foarte mare uşurinţă, chiar în absenţa aerului, în contact cu o sursă de energie, cu detonaţie şi mărirea bruscă a pre-

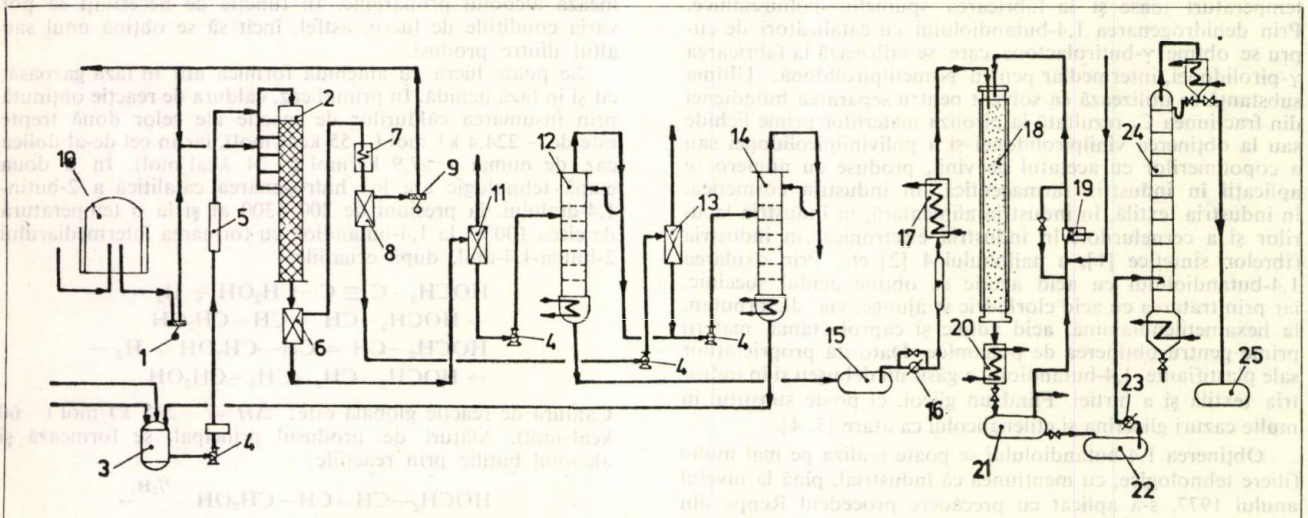


Fig. 2. Schema tehnologică pentru obţinerea 1,4-butandiolului prin procedeul din acetilenă:

1 — compresor; *2* — reactor de sinteză; *3* — rezervor aldehidă formică; *4* — pompă aldehidă formică; *5* — preîncălzitor aldehidă formică; *6* — vas separare; *7* — răcitor; *8* — rezervor intermediar gaz recirculat; *9* — compresor gaz recirculat; *10* — gazometru acetilenă; *11* — vas de separare; *12* — coloană de separare; *13* — vas de separare; *14* — coloană de rectificare; *15* — vas intermediar 1, 4-butandiol; *16* — pompă de alimentare; *17* — preîncălzitor; *18* — reactor de hidrogenare; *19* — compresor hidrogen; *20* — răcitor produs hidrogenat; *21—22* — rezervoare intermediare *1, 4*-butandiol brut; *23* — pompă; *24* — coloană rectificare 1, 4-butandiol; *25* — rezervor produs finit.

siunii, din cauza creşterii volumului de gaz pînă la de 200 de ori [3]. Detonaţia poate progresa cu 2 km/s. Din aceste motive, pentru a se evita fenomenul de detonaţie se cere să se manipuleze cu atenţie acetilena şi să se folosească o aparatură specială.

Prin măsuri adecvate, descompunerea lentă a acetilenei duce la creşteri de presiune de numai 12 ori (deflagraţie). Pentru vehicularea acestei substanţe se folosesc compresoare multietajate, cu inel de apă, sau compresoare centrifuge speciale. Spaţiul liber din instalaţie (conducte) se micşorează prin folosirea unor ţevi cu diametrul mic, de 20 mm, în zonele de presiune parţială înaltă a acetilenei, şi prin umplutură cu bile sau inele în zonele de presiune parţială joasă. În figura 2 se prezintă schema tehnologică de principiu, care redă sinteza 1,4-butandiolului. Acetilena reacţionează continuu la presiunea de 5—6 at şi la temperaturi de 90—100°C [20] cu soluţia diluată de aldehidă formică într-un reactor vertical (coloană de reacţie), proiectat special pentru a se asigura o bună distribuţie a gazului şi a lichidului, în echicurent peste catalizatorul în pat fix (acetilură de cupru cu oxid de bismut pe suport de silicagel). Presiunea parţială a acetilenei trebuie să fie de minimum 4 at. Peste 6 at, desfăşurarea reacţiei nu se modifică. Temperatura optimă de reacţie, independent de presiunea parţială a acetilenei, este foarte mică, iar temperaturile mai înalte, peste 120°C, favorizează formarea rapidă de cupren. Reactorul are înălţimea de 18 m, diametrul de 1,5 m, un volum de circa 32 m^3, o greutate de circa 70 t şi este placat cu oţel inoxidabil V4A pentru a se evita coroziunea utilajului din cauza acidului formic rezultat ca produs secundar şi a cuprenului şi este încercat la 64 at.

Se preferă introducerea reactanţilor în echicurent, deşi în contracurent aldehida formică ar fi utilizată mai raţional, pentru a nu apărea diferenţe de presiune în interiorul coloanei. Reacţia este puternic exotermă şi necesită răcirea reactorului cu apă rece.

Pentru a se menţine temperatura de reacţie constantă, se introduce acetilena la diferite niveluri şi se foloseşte variaţia de entalpie a lichidelor şi gazelor prin introducerea aldehidei formice, preîncălzite la temperatura de 80—85°C şi a acetilenei reci şi uscate, care mai preia căldura şi pentru saturare cu apă.

Catalizatorul (circa 25 m^3 cu 1,5—2% acetilură de cupru) se introduce în reactor cu ajutorul unui dispozitiv special, care îi asigură o bună distribuţie. Activarea catalizatorului are loc în reactor, „in situ", deoarece acetilura de cupru este sensibilă la şoc şi la aer [5].

Acetilena proaspătă din gazometrul *10*, împreună cu gazul de recirculare, în exces mare faţă de necesarul teoretic (92—94%), se trimite cu compresorul *9*, la presiuni de 5—6 at, în diferitele puncte ale reactorului *2*. Impurităţile din gazul de recirculare se elimină printr-un ventil.

Gazul se introduce în reactor prin racorduri speciale de formă conică, care distribuie uniform gazul, şi servesc, în funcţie de necesitate, la menţinerea temperaturii uniforme în reactor. Tot pe la partea superioară a reactorului, se introduce soluţia apoasă de aldehidă formică 8% din rezervorul *3*, cu pompa *4*, după ce a trecut prin preîncălzitorul *5*, unde s-a încălzit la 80—85°C. Se lucrează cu un exces mare de acetilenă, pentru a se menţine un conţinut sub 0,5% de aldehidă formică în 2-butin-1,4-diol, care se trece la operaţia de hidrogenare. Efluentul din reactor, după răcire în răcitorul *7*, se colectează în separatoarele calde şi reci *6*, *8* şi *11*, unde are loc degazarea. Gazele rezultate se recirculă cu compresorul *9* la reactor, iar condensatul se trece cu pompa *4* în coloana *12*, care poate fi un evaporator unde se separă 2-butin-1,4-diolul de aldehida formică nereacţionată, de alcoolul metilic, de apă şi de alcoolul propargilic.

Condensatul rece de la prima coloană se dirijează cu pompa *4* la separatorul *13*, unde are loc degazarea. Condensatul rece, după ce se uneşte cu fracţiunea de cap de la coloana de distilare, se trimite cu pompa *4* la coloana de rectificare *14*, unde se distilă metanolul la o presiune de 1,5 at. În funcţie de necesităţi, se separă alcoolul metilic, eventual, şi alcoolul propargilic de puritate 98—99% [3], care poate servi, la obţinerea alcoolului propilic. Aldehida formică separată poate fi folosită la diluarea aldehidei formice proaspete din circuit, sau se poate converti la dimetilformal cu alcool metilic şi acid sulfuric.

Soluţia de 2-butin-1,4-butandiol rezultată de la degazor se poate concentra într-un evaporator cu circulaţie, la o concentraţie de circa 35%. Se preferă utilizarea unui evaporator în locul unei coloane de separare obişnuite datorită faptului că 2-butin-1,4-diolul se poate descompune uşor în timpul distilării. 2-Butin-1,4-diolul se neutralizează cu o soluţie de carbonat de sodiu la *p*H-7 şi se trimite la instalaţia de hidrogenare.

2-Butin-1,4-diolul se obţine cu un randament de circa 90% raportat la acetilenă şi de circa 90% raportat la aldehida formică cu o conversie a ultimei de 95—98%. Alcoolul propargilic se formează în proporţie de circa 4% raportat la cantitatea de aldehidă formică consumată.

Hidrogenarea 2-butin-1,4- diolului are loc în sistem continuu într-un reactor tip coloană cu înălţimea de circa 18 m şi cu diametrul de 0,8 m, căptuşit cu tablă de cupru, în prezenţă unui catalizator de nichel sau cupru cu nichel şi crom, la presiuni cuprinse între 50 şi 200 at. Temperatura de lucru nu trebuie să depăşească 170°C; de preferat se lucrează la 120—140°C, deoarece creşterea temperaturii favorizează deshidratarea 1,4-butandiolului. Dacă presiunea scade la 40—100 at, pe lîngă produsul principal, 1,4-butandiol, se obţine şi aldehida oxibutirică. Din acest amestec se separă foarte greu 1,4-butin-, 1,4-buten- şi 1,4-butandiolul.

În practica industrială se mai aplică şi hidrogenarea 2-butin-1,4-diolului, în două trepte, peste catalizatorul în pat fix. În prima treaptă se lucrează la presiunea de 40 at, iar în a doua, pînă la 250—300 at [20].

În cazul hidrogenării într-o treaptă (fig. 2), soluţia apoasă de 35—40% 2-butin-1,4-diol din rezervorul de stocare *15* se trimite cu ajutorul pompei de alimentare *16*, prin preîncălzitorul *17*, la reactorul *18* cu catalizator, unde, la presiunea de 200—300 at şi temperatura de 100—140°C, are loc hidrogenarea. Hidrogenul liber de monoxidul de carbon se introduce în reactor prin intermediul compresorului *19*.

Din cauza reacţiei exoterme, căldura din reactor este eliminată odată cu hidrogenul de circulaţie introdus în sistem, în exces mare faţă de cantitatea necesară teoretic. Presiunea hidrogenului se menţine cu o atmosferă în plus prin reglarea intrării acestuia în reactor, iar schimbul de căldură se face prin reciclarea fluidului.

Produsul brut de reacţie de la blazul reactorului conţine circa 34% 1,4-butandiol, iar ca subproduse 0,5% cap de distilare, 1% alcooli (metilic, propilic, butilic), cantităţi mici de di-şi tetrahidrofuran, aldehidă oxibutirică, metilbutandiol, 2-butin-1,4-diol, acetalen şi triolen, 2% reziduu greu şi 63% apă. Din reactor, efluentul trece prin condensatorul-răcitor *20* în separatorul *21*, unde are loc separarea de hidrogenul în exces, care se reciclează în sistem.

Pentru separarea 1,4-butandiolului pur se fac separări în mai multe coloane de distilare legate în serie. Din rezervorul *22*, produsul brut este trimis cu pompa de alimentare *23* în prima coloană de distilare *24*, unde se separă alcoolii inferiori şi o cantitate mică de apă. În a doua coloană are loc concentrarea produsului pînă la aproximativ 80% 1,4-butandiol, iar în a treia, se anhidrizează complet sub vid de 70—80 mm Hg. În coloana a patra se continuă purificarea prin îndepărtarea unui cap de distilare sub vid de 30—40 mm Hg. În ultima coloană, a cincea, care lucrează la un vid de 10—15 mm Hg, se obţin 1,4-butandiol pur cu un randament de 90—98%, în funcţie de prospeţimea catalizatorului, raportat la 2-butin-1,4-diolul reacţionat. Se poate lucra chiar cu trei coloane. Randamentul în produse secundare, alcool metilic, alcool butilic şi aldehida oxibutirică, depinde de durata de lucru a catalizatorului şi poate varia, de exemplu pentru alcoolul butilic, între 2 şi 7%, iar pentru aldehida oxibutirică, între 1 şi 2,5%.

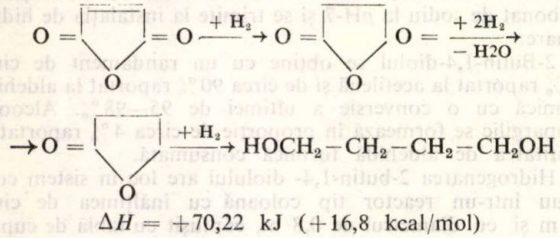
În ultimii ani s-au adus îmbunătăţiri procedeului de separare a 1,4-butandiolului de produsele de reacţie pentru a se obţine un produs de înaltă puritate prin separare în coloane de mare eficacitate [3, 21—24].

b. *Procedee care utilizează anhidrida maleică*

Deoarece, în ultimii cinci ani, pe plan mondial cerinţele consumatorilor au depăşit cu mult posibilităţile de producţie a 1,4-butandiolului, datorită lipsei de acetilenă, s-a încercat să se găsească noi filiere tehnologice de obţinere a acestui produs din alte materii prime. În acest context se menţionează preocupările firmelor Mitsubishi, Chem. Ind., Dainippon Ink, Nissan Chem. Ind. şi I.C.I. de a obţine 1,4-butandiol din anhidridă maleică, via gamabutirolactonă.

Obţinerea 1,4-butandiolului prin această metodă se bazează pe hidrogenarea gama-butirolactonei rezultate prin

hidrogenarea anhidridei maleice, via anhidridă succinică, după următoarele ecuații:



$$\Delta H = +70{,}22 \text{ kJ } (+16{,}8 \text{ kcal/mol})$$

Hidrogenarea are loc la presiuni de 60—120 at și la temperaturi de 200—280°C, în fază lichidă, sub agitare continuă. Masa de reacție se răcește la 20°C, se separă catalizatorul, iar reactanții nereacționați se recirculează. Selectivitatea și concentrația catalizatorului sînt de circa 0,1% gr, raportată la anhidrida maleică. Reducerea anhidridei maleice la anhidridă succinică are loc rapid, printr-o reacție cinetică de ordinul unu. Catalizatorii utilizați sînt formați din Cu—Cr—Re, Cu—Cr—Ni, Cu—Cr—Co sau Cu—Cr—Fe [25]; Cu—Cr [26—28]; Ni—Co—ThO_2 [29]; Cu—Cr activat cu Na, K, Rb, Al, Fe, Co sau Ni [30]; cromat de cupru activat cu Na, K, Rb, Al, Ti, Co, Ni sau Fe [31, 32], cromat de cupru cu liant de silicat de nichel și cobalt sau grafit [33] sau de oxizi de Cu—Cr [34].

Într-o altă variantă se hidrogenează acidul maleic, respectiv anhidrida maleică, la presiuni de 700—900 at și temperaturi de 225—275°C peste catalizatori de Ni—Cr—Mo; Co—Mo sau cobalt Raney în suspensie. Alături de produsul principal se mai formează tetrahidrofuran și gama-butirolactonă (3). Procedeul este flexibil, putîndu-se obține, în funcție de necesități, gama-butirolactonă și tetra-hidrofuran în raport de 10 : 1—1:3, prin modificarea temperaturii și a presiunii.

c. *Procedee care utilizează propena*

Obținerea 1,4-butandiolului pornind de la propenă ca materie primă se poate realiza pe mai multe căi.

Într-una dintre metode se hidrocarbonilează acetatul de alil la 4-acetoxibutanol în prezență de octocarbonil de cobalt, catalizator, în soluție de benzen, la o presiune a hidrogenului și monoxidului de carbon, în raport molar 2:1, de 200 at și la temperatura de 125°C, urmată de hidroliza în mediu acid la 1,4-butandiol [20], după următoarele ecuații:

$$CH_2 = CH - CH_2OAc + CO + H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} \rightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OAc$$

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OAc + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + AcOH$$

Reacția este exotermă și temperatura crește la 180°C.

Selectivitatea transformării 4-acetoxibutanolului în acetat de alil este de 65%, iar conversia de 100%.

Alături de produsul principal se formează izomerii 2-metil-3-acetoxipropanol (I) și 2-acetoxipropanol (II), fiecare cu o selectivitate de 14%:

$HOCH_2-CH(CH_3)-CH_2-OAc$ (I) $\qquad$ $HOCH_2-CH(OAc)-CH_2-CH_3$ (II)

În alte variante are loc metanoliza catalizată de o rășină schimbătoare de ioni a acetatului de butandiol obținut prin hidroformilarea acetatului de alil. Se obține un amestec de 1,2 și 1,4-butandioli [35, 36]. Într-o variantă a metodei, în loc de rășină schimbătoare de ioni, se indică utilizarea oxidului de magneziu la temperaturi de 225—250°C în mediu de acetat de metil. Se mai obține 1,4-butandiolul în amestec cu 1,2-butandiol și 2-metilpropan-1,3-diol, din acetatul de alil, prin hidroformilare și transesterificare cu metanol, în prezență de schimbători de ioni [37, 38].

Acetatul de alil se obține industrial prin acetoxilarea propenei în fază lichidă, prin modificarea parametrilor de lucru de la fabricarea acetatului de vinil din etenă după procedeul elaborat de firmele Bayer și U.S.I. [20].

O metodă promițătoare, care constă în mai multe etape, pleacă de la propenă, care se oxidează la acroleină, urmată de formarea de acetal, respectiv 2-vinil-5-metil-1,3-dioxid în mediu acid, cu randament de circa 92%. Acetalul se hidrocarbonizează cu gaz de sinteză (H:CO = 1) în prezență de catalizator organometalic pe bază de rodiu, la presiunea de 3,5 at și temperatura de 110°C, cu un randament global al celor doi izomeri de 97%. Ultima etapă constă în hidroliza celor doi izomeri la presiunea de 70 at și temperatura de 100°C, în soluție apoasă de acid acetic, în prezența unui catalizator de paladiu pe cărbune. Se obține un amestec de 1,4-butandiol și 2-metil-1,3-propandiol, în raport molar de 87:13 normal: izo. Conversia este de circa 98%, cu o selectivitate de 80%, respectiv 12%, în ceea ce privește formarea aldehidelor liniare și arborescente, care corespunde la un raport molar de 87:13. Din bilanț rezultă 3% acetali nereacționați [20, 39]:

Au loc următoarele reacții:

$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2 = CH - CHO$$

$$CH_2 = CH - CHO + HO - R - OH \xrightarrow{H^+} \rightarrow CH_2 = CH - CH\langle O \rangle R$$

$$CH_2 = CH - CH\langle O \rangle R + CO + H_2 \xrightarrow{RhHCO(PPh_3)_3} \rightarrow$$

$$COH - CH_2 - CH_2 - CH\langle O \rangle R + CH_3 - CH(CHO) - CH\langle O \rangle R$$

$$\xrightarrow[AcOH,\ Pd/C]{H_2}$$

$$HO\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH + HOCH_2 - CH(CH_2OH) - CH_2OH$$

Subprodusul, 2-metil-1,3-propandiol, după separare de 1,4-butandiol, servește la obținerea acetalului intermediar.

O variantă a acestei metode constă în hidrocarbonilarea alcoolului alilic în benzen cu catalizator organometalic pe bază de rodiu și hidrogenarea aldolului cu nichel-Raney la 1,4-butandiol [40].

d. *Procedee care utilizează butadiena*

Obținerea 1,4-butandiolului, din butadienă are loc în trei etape [20]. În prima treaptă are loc acetoxilarea butadienei în fază lichidă în prezența unui catalizator pe bază de Pd—Te pe suport de cărbune la 1,4-diacetoxi — 2-butenă cu o selectivitate de 90,9%. Se obțin circa 8,2% acetoxibutene izomere. Se lucrează la o presiune a oxigenului și azotului de 3 at și temperatura de 80°C. La această temperatură presiunea azotului crește la 27 at.

În treapta a doua are loc hidrogenarea 1,4-diacetoxi-2-butenei la 1,4-diacetoxibutan la 60 at presiunea hidrogenului și temperatura de 80°C timp de 90 min în prezența unui catalizator de Ni—Zn pe suport de diatomee. În ultima treaptă are loc hidroliza 1,4-diacetoxibutanului la 1,4-butandiol cu un randament de 84,3% raportat la butadienă, admițîndu-se 5% pierderi.

Reacțiile care au loc sînt:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2\ Ac\ OH \rightarrow$$
$$\rightarrow AcO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - OAc$$

$$AcO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - OAc \xrightarrow{H_2} \rightarrow AcO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OAc$$

$$AcO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OAc \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH + 2\ AcOH$$

Acidul acetic rezultat de la ultima treaptă se poate recicla la prima treaptă.

Prin utilizarea unui catalizator Pd_4 Te se poate ajunge prin acetoxilarea butadienei la 1,4-diacetoxi-2-butenă cu o selectivitate de 97% [20]. S-a propus, de asemenea, un sistem catalitic care nu utilizează metale nobile, ca, de exemplu,

MnO_2—KBr—Cu Br_2. Cu acest sistem catalitic selectivitatea în izomer 1,4- este de aproximativ 94% [20]. Un alt catalizator pentru acetoxilare constă din $PdCl_2$—VCl_3 în raport molar 25:3,75, redus şi depus pe suport de cărbune [20].

S-a demonstrat că diacetoxibutenele pot fi izomerizate la 1,4-diacetatul dorit în proporţie de 51% cu un catalizator de $PdCl_2$ prin încălzire timp de o oră la temperatura de 100°C, în prezenţă de oxigen [20].

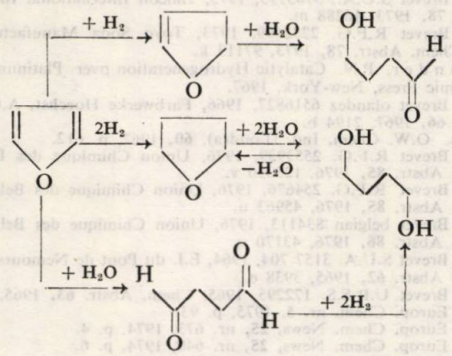
Un amestec în părţi aproape egale de 1,4-butandiol şi alcool etilic se obţine prin hidrogenarea mono- sau diacetalilor, separat, sau în amestec cu catalizatorii de oxizi metalici, în special Ru, Re sau oxizi de Cu—Cr—Mn. 1,4-Butandiolul rezultă ca produs secundar la prepararea mono- şi diacetalilor, prin oxidarea etenei cu oxigen peste catalizatori de TeO—HBr în mediu de acid acetic, urmată de distilarea produsului [42]. Se mai poate obţine şi prin hidrogenarea poliperoxidului de butadienă, în prezenţă de catalizator nichel R a n e y [43].

Se mai poate obţine 1,4-butandiol prin hidrogenarea 2-buten-1,4-diolului, obţinut, de exemplu, prin hidroliza 1,4-diclor-2-butenei cu formiat de metale alcaline sau alcalino-pământoase sau cu oxizi, hidroxizi, carbonaţi şi carbonaţi acizi ai aceloraşi metale la $pH = 6,5-7,5$ [3].

O metodă pentru obţinerea 1,4-butandiolului constă în hidroliza 1,4-diclor-2-butenei, obţinută prin adiţia acidului clorhidric la butadienă.

e. *Alte procedee*

Alte metode de obţinere a 1,4-butandiolului se bazează pe hidrogenarea (hidrogenoliza) furanului şi a compuşilor înrudiţi. Astfel, prin hidrogenarea furanului în mediu neutru sau slab acid cu catalizator de nichel pe suport de oxid de crom sau alumină, la o presiune de 190 at, se obţine 1,4-butandiol cu randament de 18—21,5% şi o conversie de 45% [2]. Prin hidrogenarea şi hidroliza concomitentă a furanului se formează aldehida furfurilică, alcool furfurilic şi 1,2,5-pentantriol. Bazat pe această idee, W a t s o n a investigat posibilitatea reducerii hidrolitice a furanului cu nichel Raney în mediu de acid acetic, la presiuni de 53—84 at şi temperaturi de 168—245°C [2]. Se obţine un amestec de 1,4-butandiol- şi tetrahidrofuran, după următorul mecanism de reacţie:



În loc de nichel Raney se poate utiliza şi cobalt R a n e y.

Se obţine 1,4-butandiol prin carbonilarea dihidrofuranului în prezenţă de trimetilamină şi pentacarbonil de fier, sau prin hidroliza tetrahidrofuranului, la presiuni de 34—100 at şi la temperaturi înalte, în mediu de acid clorhidric, de acid fosforic sau de acid sulfuric [2].

O metodă preparativă constă în hidrogenarea unui amestec de tetrahidrofuran şi alcool izobutilic în prezenţă de nichel, paladiu, platină sau cupru [44] sau hidrogenarea produsului acetilat al tetrahidrofuranului [45]. O altă metodă constă în transformarea furfurolului în mai multe etape la 1,4-butandiol [46].

Alte metode de obţinere a 1,4-butandiolului constau în reducerea esterilor metilic, etilic, izohexilic ai acidului succinic sub presiune în prezenţa catalizatorului de cromit de cupru [3], de aliaj Zn—Al—Cu sau de amalgam de aluminiu în mediu de alcool etilic. La fel se pot reduce esterii acidului butandioic cu alcooli C_1—C_6, ca, de exemplu, dialchilmaleatul sau dialchilfumaratul în prezenţă de cromit de cupru activat cu bariu [47—49].

O metodă pentru obţinerea 1,4-butandiolului porneşte de la compuşii cu bor, ca de exemplu cei obţinuţi din diene şi borani sau prin oxidarea şi hidroliza organoboranilor, care rezultă la tratarea acetilenelor disubstituite cu hidrură de bor, în prezenţă de dialchileter [50]. 1,4-Butandiol pur se obţine prin tratarea borociclopentanului sau a derivaţilor săi cu peroxid de hidrogen în mediu alcalin, la temperaturi cuprinse între —5 şi +5°C [51].

Aspecte economice, perspective

Creşterea consumului mondial de 1,4-butandiol a condus la extinderea cercetărilor privind modernizarea tehnologiilor clasice din acetilenă şi la cercetarea unor noi filiere tehnologice pentru diversificarea gamei de materii prime.

Conjunctura favorabilă a cererii a determinat realizarea de noi instalaţii industriale în S.U.A., Europa şi Japonia, care însă nu satisfac încă cerinţele consumatorilor.

În tabelul 1 [52—58], se prezintă instalaţiile industriale existente pe plan mondial şi procedeul tehnologic adoptat.

Tabelul 1

INSTALAŢII PENTRU OBŢINEREA 1,4-BUTANDIOLULUI

Firma	Procedeul	Capacitatea, t/an	Ţara
BASF	acetilenă	110 000	R.F.G. — Ludwigshafen
BASF Wyandotte	acetilenă	25 000 (cu dublare)	S.U.A. — Geismar Louisiana
BASF Mitsubishi Petrochemicals	acetilenă	24 000—30 000	Japonia — Naoetsu
HÜLS	acetilenă	30 000	R.F.G. — Marl
HÜLS — GAF	acetilenă	30 000	S.U.A. — Calwert City, Texas City
GAF	acetilenă	70 000	S.U.A.
Du-Pont	acetilenă	35 000	S.U.A.— Houston Texas
Toyo-Soda	1,4-diclor-2-butena.	2 000 (în extinder)	Japonia
Dainippon Ink + Sumimoto Shaji Raishe Ltd — Alk. Buna	anhidridă maleică	2 000	Japonia
Schkopau	acetilenă	—	R. D. Germană
—	acetilenă	—	U.R.S.S.

Pînă în prezent, cel mai răspîndit este procedeul R e p p e, aplicat cu precădere de marii producători în S.U.A., Europa şi Japonia.

Principalele avantaje ale procedeului de obţinere a 1,4-butandiolului din acetilenă şi formaldehidă sînt următoarele:

— simplitatea şi flexibilitatea instalaţiei. În funcţie de necesităţile consumatorilor, prin modificarea condiţiilor de reacţie, se pot obţine 1,4-butandiol şi alcool propargilic;

— produsul intermediar 2-butin-1,4-diol reprezintă un produs cu largi utilizări în tehnica modernă, ca, de exemplu: 2-buten-1,4-diol, dihidrofuran, combustibil pentru vehicule aerospaţiale etc;

— prelucrarea acetilenei pe filiera obţinerii 1,4-butandiolului constituie o metodă deosebit de economică pentru valorificarea superioară a materiilor prime de bază. În ţările cu un mare potenţial de materii prime pentru producerea acetilenei petrochimice, acest procedeu prezintă avantaje economice suplimentare, deoarece se realizează scheme integrate pe linia acetilenă — coproduse ($CO + H_2$).

Pentru viitor se preconizează realizarea unor procedee modernizate de fabricare a acetilenei din carburi pe două filiere tehnologice, şi anume: prin chimioplasmă sau prin procedeul modernizat din carbid (cu recuperări energetice

şi utilizarea coproduselor în scopuri tehnologice), fapt ce va permite o longevitate mare a procedeului Reppe.

În ultimii ani s-a manifestat preocuparea pentru extinderea gamei de materii prime necesare fabricării 1,4-butandiolului. În acelaşi timp s-au realizat şi două instalaţii industriale de mică capacitate în Japonia (circa 2 000 t/an), care utilizează ca materii prime de bază anhidrida maleică sau butadiena. Pînă în prezent aceste procedee nu s-au dezvoltat în instalaţii de mare capacitate sau în alte ţări. Totodată, în Japonia, firma Mitsubishi a realizat în ultimii ani o instalaţie de mare capacitate pe procedeul din acetilenă.

Dezvoltarea procedeului de fabricare a 1,4-butandiolului din anhidrida maleică, via gama-butirolactonă, a fost influenţat de doi factori: tehnologic, determinat de randamentele scăzute pe ansamblul procedeului (inclusiv soluţionarea unor probleme de coroziune) şi economic, cauzat de creşterea preţului de schimb pe piaţa mondială a anhidridei maleice.

Procedeul din propenă apare avantajos în varianta amplasării fabricaţiei de 1,4-butandiol pe o platformă petrochimică unde propena se poate obţine cu costuri reduse în procesele de prelucrare a ţiţeiului. Acest procedeu este încă nefundamentat tehnologic, pentru a putea fi aplicat industrial.

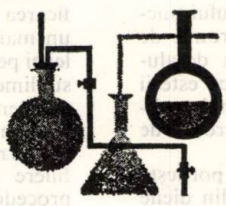
Într-un studiu întocmit relativ recent de Bureau d'Etudes Industrielles şi de Cooperation — Paris (BEICIP), subsidiar al Institutului francez de petrol, se apreciază că creşterea producţiei de 1,4-butandiol va fi de 14% pe an pînă în anul 1980 [4]. După acelaşi studiu se estimează că în anul 1980 se vor consuma 200 000 t 1,4-butandiol şi tetrahidrofuran (obţinut prin deshidratarea primului), în primul rînd, ca urmare a dezvoltării de polimeri termoplastici pe bază de polibutilentereftalat.

Numeroase firme şi-au anunţat intenţia de a trece la fabricarea tetrahidrofuranului şi a polibutilentereftalatului, ceea ce implică apariţia de noi instalaţii de 1,4-butandiol sau extinderea celor existente. În ceea ce priveşte mărimea instalaţiilor de 1,4-butandiol din acetilenă, existente sau în construcţie, se pare că ele devin rentabile la o capacitate de circa 30 000 t/an.

Costul unei astfel de instalaţii este de circa 30 mil. dolari (instalaţie ce se construieşte de către firmele Hüls şi GAF la Marl — R.F.G.), iar o mărire a capacităţii cu circa 17—30% de către firma GAF — S.U.A. s-a ridicat la circa 2 mil. dolari în 1973.

Bibliografie

1. * * * Europ. Chem. News, **27**, nr. 678, 1975, p. 16.
2. Watson, M.J. Ind. Eng. Chem. Prod. Research and Develop. **12**, nr. 4, 1973, p. 310.
3. Mihail, R. Sinteze de monomeri. Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, 1967, p. 13.
4. * * * Chem. and Eng. News, **13**, ian. 1975, p. 13.
5. Litvin, O.B. Bazele tehnologiei sintezei cauciucului, traducere din limba rusă, Ed. tehnică, 1962.
6. Labine, R.A. Chem. Eng. **67**, nr. 4, 1960, p. 112.
7. * * * Brevet R.F.G., 2240, 401, 1972, BASF. Chem. Abstr. 81, 1974, 37237 f.
8. * * * Brevet R.F.G., 1906051, 1970; BASF, Chem. Abstr. 73, 1970, 98372 c.
9. * * * Brevet R.F.G., 2514.990, 1976 BASF, Chem. Abstr. 86, 1977, 29.371 h.
10. * * * Brevet R.F.G., 2514990, 1976, BASF, Chem. Abstr. 50, 1977, 29371 h.
11. * * * Brevet englez 1286983, 1972, BASF, Chem. Abstr. 78, 1973, 6000.
12. * * * Brevet francez 2029788, 1970, E.I. Du Pont de Nemours and Co; Chem. Abstr. 75, 1971, 19687.
13. * * * Brevet S.U.A. 3449445, 1967, GAF Corp. Chem. Abstr. **69** 1968, 51576.
14. * * * Brevet U.R.S.S. 202913, 1966, Chem. Abstr. **69**, 1968, 51576.
15. * * * Brevet S.U.A. 282306, 1970, Chem. Abstr. **74**, 1971, 87361 t.
16. * * * Brevet R.F.G. 1285922, 1969; BASF, Chem. Abstr. **70**, 1969, 65588.
17. * * * Brevet S.U.A. 3950441, 1976, GAF, Corp. Chem. Abstr. **85**, 1976, 20600 d.
18. * * * Brevet japonez 7449910, 1974, Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd, Chem. Abstr. **81**, 1974, 119930 r.
19. Ullmanns Encylopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 9, 1975, p. 21.
20. Brownstein, A.M. şi List, H.L. Hydrocarbon Processing, nr. 9, 1977, p. 159.
21. * * * Brevet R.F.G. 2055892, 1972, B.A.S.F., Chem. Abstr. **77**, 1972, 87864 s.
22. * * * Brevet japonez 7435246, 1974, Dainippon Industrial and Chemicals Inc.; Chem. Abstr. **82**, 1975, 124. 727 e.
23. * * * Brevet japonez 765405, 1976, E.I. du Pont de Nemours and. Co., Chem. Abstr. **86**, 1977, 4931 c.
24. * * * Brevet japonez 75135009, 1975, Teijin Ltd; Chem. Abstr. **84**, 1976, 150184 m.
25. * * * Brevet japonez 7240770, 1972, Dainippon Ink. and Chem.; Chem. Abstr. **78**, 1973, 3753.
26. * * * Brevet francez 2105379, 1972, Nissan Chemical Industries Ltd, Chem. Abstr. **78**, 1973, 3677 x.
27. * * * Brevet R.F.G. 2043349, 1972, Nissan Chem. Industries Ltd; Chem. Abstr. **76**, 1972, 126378 s.
28. * * * Brevet englez 1230276, 1971, Nissan Chemical Industries Ltd. Chem. Abstr. **75**, 1971, 49835.
29. * * * Brevet R.F.G. 2144316, 1972, Mitsubishi Chemical Industries Ltd; Abstr. **76**, 1972, 126380.
30. * * * Brevet japonez 7214113, 1972, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd; Chem. Abstr. **77**, 1972, 113794 v.
31. * * * Brevet englez 1344557, 1974, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd, Chem. Abstr. **80**, 1974, 132783 u.
32. * * * Brevet R.F.G. 2231986, 1974, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd, Chem. Abstr. **80**, 1974, 95233 s.
33. * * * Brevet japonez 7487610, 1972, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd, Chem. Abstr. **82**, 1975, 86071 b.
34. Brevet japonet 6905366, 1969, Tou Gosei Chemical Industries Chem. Abstr. **71**, 1969, 12356.
35. * * * Brevet S.U.A. 3880939, 1975, General Electric Co. Chem., Abstr. **83**, 1975, 113657 b.
36. * * * Brevet R.F.G. 2430022, 1975, Farben Fabriken Bayer, A.G. Chem. Abstr. **84**, 1976, 73630 z.
37. * * * Brevet R.F.G. 2510509, 1976, General Electric Co., Chem. Abstr. **84**, 1976, 16738 s.
38. * * * Brevet R.F.G. 2434909, 1976, Farben Fabriken Bayer A.G. Chem. Abstr. **84**, 1976, 135102 q.
39. * * * Brevet R.F.G. 2523838, 1976, E.I., du Pont De Nemours and Co., Chem. Abstr. **84**, 1976, 150189 s.
40. * * * Brevet R.F.G. 2538364, 1976, Kurraray Co. Ltd. Chem. Abstr. **85**, 1976, 45962 m.
41. * * * Brevet R.F.G. 243991, 1976, Farbwerke Hoechst A.G., Chem. Abstr. **84**, 164144 k.
42. * * * Brevet S.U.A., 3985795, 1975, Halcon International Inc., Chem. Abstr. **78**, 1973, 16288 m.
43. * * * Brevet R.F.G. 2232699, 1973, Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd. Chem. Abstr. **78**, 1973, 97113 k.
44. Ryland er, P.N. Catalytic Hydrogeneration over Platinum Metals, Academic Press, New-York, 1967.
45. * * * Brevet olandez 6516827, 1966, Farbwerke Hoechst, A.G. Chem. Abstr. **66**, 1967, 2194 b.
46. Cass, O.W. Chem. Ind. (Londra), **60**, 1967, p. 612.
47. * * * Brevet R.F.G. 2553939, 1976, Union Chimique des Belge S.A. Chem. Abstr. **85**, 1976, 123330 v.
48. * * * Brevet R.F.G. 254676, 1976, Union Chimique des Belge — S.A. Chem. Abstr. **85**, 1976, 45963 u.
49. * * * Brevet belgian 834113, 1976, Union Chimique des Belge — S.A. Chem. Abstr. **86**, 1976, 43170 q.
50. * * * Brevet S.U.A. 3157 704, 1964, E.I. du Pont de Nemours and Co. Chem. Abstr. **62**, 1965, 3938 e.
51. * * * Brevet U.R.S.S. 172295, 1965, Chem. Abstr. **63**, 1965, 17901 a.
52. * * * Europ. Chem. nr. 5, 1975, p. 93.
53. * * * Europ. Chem. News, **25**, nr. 673, 1974, p. 4.
54. * * * Europ. Chem. News, **25**, nr. 640, 1974, p. 6.
55. * * * Chem. Week, 116, nr. 11, 1975, p. 33.
56. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 3, 1966, p. 300.
57. * * * Europ. Chem. News, **19**, nr. 472, 1971, p. 18.
58. * * * Mat. Plastice **13**, nr. 3, 1976, p. 190.



FRANCISC F. NAN
LIANE HENNING-SCHLOSSER
ANGELA SZALKAI

Produsele MEDASOL — derivaţi ai acrilamidei

I. Sinteză, proprietăţi, utilizări

C.D. 678.745.842

The main products based on polyacrylamide of non-ionic, anionic and cationic character are presented. The properties of the MEDASOL products are discussed as a function of their behaviour to laboratory tests and application. Some aspects concerning the possible uses of MEDASOL products for the secondary oil recovery, treatment of impure waters, paper industry a.o. are discussed. It is concluded that the MEDASOL products are polyelectrolytes with properties comparable to the types of polyacrylamides known on a world-wide level.

Primele produse pe bază de poliacrilamidă au fost fabricate industrial începînd din anul 1950. De atunci şi pînă în prezent, fabricaţia poliacrilamidei şi a derivaţilor ei a cunoscut o neîntreruptă ascensiune. În 1970, producţia mondială a fost de aproximativ 100 000 t/an, şi numai în S.U.A., în 1972, s-au utilizat peste 16 000 t [1, 2]. Producţia de poliacrilamidă s-a dezvoltat foarte mult atît în Japonia, cît şi în Europa, unde U.R.S.S., Anglia, R.F. Germania şi Franţa sînt principalii producători.

Datorită proprietăţilor sale deosebite (masă moleculară extrem de ridicată şi solubilitate în apă) poliacrilamida a devenit un produs important în clasa polimerilor hidrosolubili.

Domeniile de utilizare a poliacrilamidei sînt numeroase: tratarea apelor reziduale, mărirea factorului final de recuperare a ţiţeiului, în industria hîrtiei, textilă, alimentară, pielăriei, la prepararea minereurilor, la consolidarea solurilor şi altele [3].

În ţara noastră primele cercetări privind sinteza poliacrilamidei au fost făcute în anul 1960, acestea fiind valorificate prin construirea unei instalaţii industriale de poliacrilamidă, produs care îşi găseşte aplicaţie în toate domeniile amintite.

Sinteza poliacrilamidei

Poliacrilamida se obţine prin polimerizarea acrilamidei, care la rîndul ei se sintetizează din acrilonitril. Reacţia de hidroliză a acrilonitrilului în acrilamidă se realizează prin mai multe procedee, dintre care industrial se aplică varianta cu acid sulfuric trecînd prin sulfat de acrilamidă [4—6] şi, mai recent, varianta catalitică [7—9].

Monomerul de acrilamidă este relativ stabil şi se prezintă ca o substanţă cristalină, uşor solubilă în apă. Prin desfacerea dublei legături el dă reacţii de polimerizare:

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} - \left(CH_2 - \underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} - \right)_{n-2} CH_2 - \underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

respectiv copolimerizare:

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} + m\,CH_2{=}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots - \left(\left(CH_2 - \underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - \right) \ldots \right)_{n+m}$$

Polimerizarea acrilamidei se poate realiza prin procedeul clasic al iniţierii cu radicali liberi [10, 11] sau prin alte metode, cum ar fi: radiaţiile ionizante [12], fotopolimerizare [13], catalitic [14] etc.

Una dintre trăsăturile de bază ale polimerilor pe bază de acrilamidă o constituie masa moleculară deosebit de ridicată a acestora. Prin alegerea sistemelor adecvate de lucru, la faza de polimerizare, se poate ajunge la mase moleculare medii de peste 10 mil. Acest fenomen se explică (2,15) prin valoarea deosebit de ridicată a raportului $k_p/k_t^{1/2}$ (unde k_p este constanta vitezei de polimerizare iar k_t — a vitezei de întrerupere a iniţierii lanţului).

Procedee de polimerizare a acrilamidei

Sînt cunoscute foarte multe procedee de polimerizare a acrilamidei. Dintre acestea, cele care prezintă importanţă practică sînt metodele care asigură mase moleculare mai mari de 3.10^6, deşi în ultimul timp au căpătat o largă utilizare şi polimerii acrilici cu masă moleculară foarte redusă pentru domeniile care vizează unele procedee de reducere a viscozităţilor şi frecărilor în conducte şi de stabilizare a dispersiilor [16, 17].

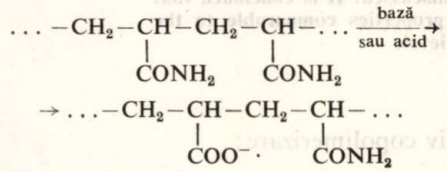
În general, se consideră că polimerizarea în soluţie apoasă este metoda cea mai avantajoasă pentru obţinerea copolimerilor pe bază de acrilamidă cu masă moleculară ridicată [18]. Cum, însă, concentraţia de monomer în soluţia supusă operaţiei de polimerizare nu depăşeşte, de regulă, 30%, separarea polimerului din apa de reacţie pune unele probleme de rezolvat [19].

Alte metode de polimerizare, cum ar fi: în emulsie inversă [20], precipitare [21], suspensie [22] etc. sînt, de asemenea, utilizate la obținerea poliacrilamidei și a derivaților ei, dar masele moleculare obținute prin aceste procedee sînt de regulă inferioare celor obținute în soluție apoasă.

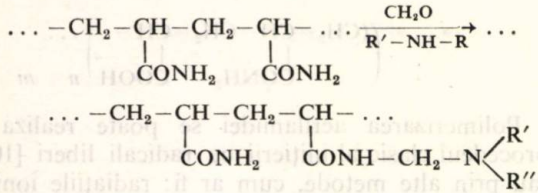
Introducerea de grupe ionice

Poliacrilamida este un polimer neionic, dar în foarte multe cazuri la utilizare sînt preferați derivații ionici (anion, respectiv cation-activi). Evident, prin copolimerizarea acrilamidei cu monomeri ionici (acid acrilic, acid metacrilic etc.) se obțin direct polimeri cu caracter anionic [23, 24]. Se mai utilizează, de asemenea și modificările poliacrilamidei prin reacții polimer-omoloage, ca, de exemplu:

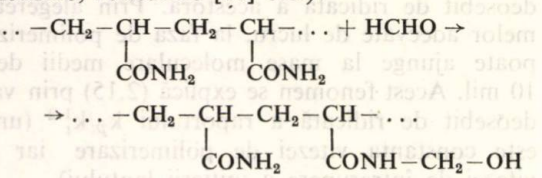
— reacția de hidroliză [1, 15, 25] care duce la un polimer cu un conținut de 5—50% grupe carboxilice:



— reacția Mannich [26, 27] pentru obținerea produselor cation-active:



— metilolarea cu aldehidă formică [28, 29] pentru utilizarea metilolacrilamidei în reacții ulterioare (sulfometilare, reticulare [26] etc.):



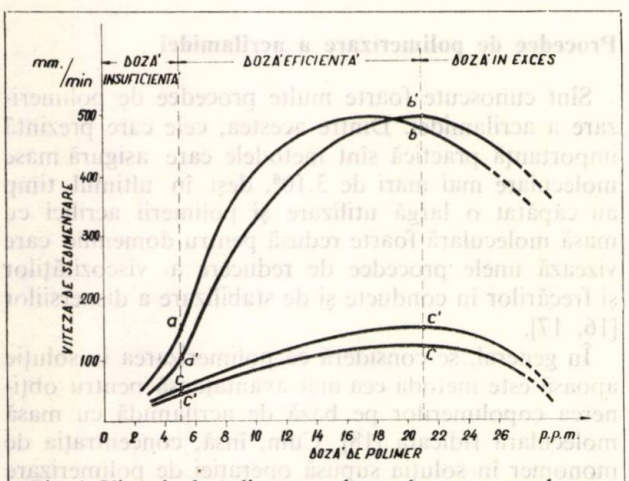


Fig. 1. Vitezele de sedimentare la proba-test a produselor MEDASOL în comparație cu cele mai bune produse similare.

Așadar, produsele pe bază de poliacrilamidă pot fi clasificate în polimeri: neionici, anionici, cationici și chiar amfoteri. Astfel, și produsele comerciale care s-au experimentat în țară, cum ar fi: Separan, Pusher, Nalco (S.U.A.), Praestol, Kerafloc, Sedipur (R.F. Germania), Pam (U.R.S.S.), Sepifloc (Franța), Flocbel (Anglia) și altele se încadrează în clasificarea de mai sus. Aceleași considerații au stat și la baza elaborării programului de diversificare a produselor pe bază de poliacrilamidă.

Proprietățile produselor MEDASOL

Preocupările privind dezvoltarea fabricației de produse pe bază de poliacrilamidă în țara noastră s-au materializat inițial prin industrializarea procedeului de fabricare a poliacrilamidei parțial hidrolizate sub formă de soluție apoasă de aproximativ 8% și apoi prin dezvoltarea gamei de produse ionice și neionice, care se prezintă sub formă solidă. Produsele MEDASOL sînt produse macromoleculare pe bază de poliacrilamidă cu masă moleculară ridicată ($3{,}0—10{,}0 \cdot 10^6$), ușor solubile în apă, avînd caractere ionice diferențiate pe tipuri (tabelul 1).

Recomandările privind domeniile de utilizare (tabelul 1) sînt orientative și nu limitează aria aplicabilității produselor pe bază de poliacrilamidă. Rezultate excelente se pot obține și în alte domenii, cum ar fi: procesul de flotație din industria carboniferă, fabricarea materialelor de construcții (ciment, gips), decantarea șlamului din industria de sodă, obținerea îngrășămintelor (agent de granulare și de mărire a fotosintezei); industria zahărului și a vinului, consolidarea terenurilor [3] etc.

Testarea comparativă a produselor MEDASOL

Pentru a se putea aprecia comportarea produselor MEDASOL ca agenți de floculare în comparație cu cele mai bune produse similare cunoscute, s-au efectuat în laborator, pe lîngă determinările obișnuite privind masa moleculară, gradul de ionizare, viscozitatea etc., unele teste comparative. Astfel, s-a determinat, prin măsurarea vitezei de sedimentare a unei suspensii-standard de caolin cu aceeași doză de polimer, aria de eficacitate a produselor luate ca referință, precum și a produselor MEDASOL.

Aria cuprinsă între punctele *a*, *b*, *c*, *d* (fig. 1) reprezintă zona de comportare la test a unei serii de 21 de produse străine, iar aria *a'*, *b'*, *c'*, *d'* reprezintă comportarea produselor MEDASOL.

După cum se vede din figura 1, dispersia de valori ale comportării produselor MEDASOL se încadrează în aria acoperită de alte produse pe bază de poliacrilamidă. Un efect de sedimentare identic cu al produselor de referință se poate obține prin alegerea dozei optime, a condițiilor de lucru (*p*H, temperatură etc.) și a tipului corespunzător de produs MEDASOL.

O altă serie de teste comparative au fost făcute pentru a se determina capacitatea produselor MEDA-

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PRODUSELOR MEDASOL

Produsul	Aspectul	Conținutul în substanță activă, %	Caracterul ionic	*p*H-ul optim la aplicare	Domenii de utilizare *			
					1	2	3	4
PAA hidrolizată	Soluție	aprox. 8,0	anionic	3,0—11,0	x	x	x	x
MEDASOL RS 300	Praf alb	min. 90,0	neionic	—	x	x	—	—
MEDASOL RS 325	Praf alb	min. 90,0	anionic	—	x	x	—	—
MEDASOL TA 2400	Praf alb	min. 90,0	neionic	0 — 9,0	—	x	x	x
MEDASOL TA 2415	Praf alb	min. 90,0	slab anionic	3,0— 9,0	—	x	x	x
MEDASOL TA 2430	Praf alb	min. 90,0	puternic anionic	3,0—11,0	—	x	x	x
MEDASOL C 24	Soluție	min. 6,0	cationic	3,0— 8,0	—	x	x	x
MEDASOL 7500	Granule fine	min. 92,0	neionic	0 —10,0	x	x	x	x
MEDASOL 7530	Granule fine	min. 92,0	puternic anionic	3,0—13,0	x	x	x	x

* 1) industria extractivă; 2) floculant; 3) industria hîrtiei; 4) industria textilă.

SOL la utilizarea acestora în procesele de recuperare secundară a țițeiului prin injecție de apă cu viscozitate mărită. A fost testată stabilitatea soluțiilor de MEDASOL la depozitare, prin măsurarea periodică a *p*H-ului, viscozității și „factorului de filtrare" („F"), care reprezintă raportul dintre timpul de scurgere a unui volum dat de soluție de polimer printr-un mediu poros relativ deschis și timpul de scurgere a unui același volum de solvent [30].

Din datele prezentate în figura 2 se poate constata că după o depozitare termostatată (25°C) timp de 60 de zile valorile inițiale au scăzut după cum urmează:

— indicele de *p*H cu 6,25%;

— viscozitatea absolută cu 17,75%;

— factorul de filtrare cu 35,18%.

Produsele de referință testate în aceleași condiții au prezentat scăderi procentuale similare cu cele înregistrate la produsele MEDASOL.

Capacitatea de aplicare a produselor MEDASOL RS la recuperarea secundară a țițeiului a fost confirmată și prin teste efectuate pe probe de rocă de către specialiști în petrol [31].

Dizolvarea produselor MEDASOL

Produsele de tip MEDASOL se utilizează sub forma unor soluții apoase diluate care permit o dozare mai corectă. Se prepară inițial o soluție de 0,5—1,0% care înaintea întrebuințării se diluează la o concentrație optimă de lucru (0,01—0,1%). Dizolvarea și diluarea se realizează în aparate prevăzute cu sistem de agitare, evitîndu-se formarea aglomeratelor.

Pentru probe de laborator se folosesc pahare Berzelius de 150 ml, în care se introduc 100 ml apă distilată, care se agită cu un agitator cu paleți antrenat de un motor electric cu o viteză de aproximativ 100 rot./min. Polimerul sub formă de praf (de exemplu 0,1 g substanță activă) se introduce uniform în conul format datorită agitării, asigurîndu-se o dispersare bună. Pentru dizolvarea polimerului, amestecul se menține sub agitare timp de 60—120 min (în funcție de natura polimerului) la temperatura camerei. Încălzirea soluției la peste 25—30°C nu mărește considerabil viteza de dizolvare.

Pentru instalațiile industriale au fost realizate diferite dispozitive (cu aer, cu jet de apă etc.) care asigură dispersarea polimerului în flux continuu, fără formarea de aglomerate [32, 33]. Inițial se obțin soluții apoase cu conținut de circa 1%, care apoi se diluează ușor și repede la concentrația de lucru (0,01—0,1%).

Aspecte toxicologice

Poliacrilamida solidă este un polimer netoxic. Muncitorii care au lucrat direct cu poliacrilamida solidă (praf) nu au dat semne de intoxicație sau nu au prezentat alte schimbări fiziologice nici după 5 ani de activitate neîntreruptă în același loc de muncă [34]. Monomerul polimerului (acrilamida) prezintă unele efecte toxice, manifestate prin iritări ale epidermei și ale ochilor. Cum, însă, poliacrilamida nu se descompune în monomer la depozitare, manipulare sau aplicare chiar la cald, iar în produsul solid conți-

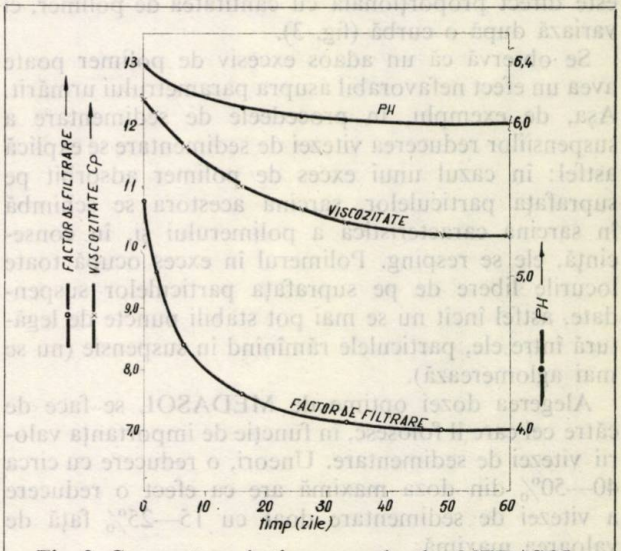


Fig. 2. Comportarea în timp a produselor MEDASOL.

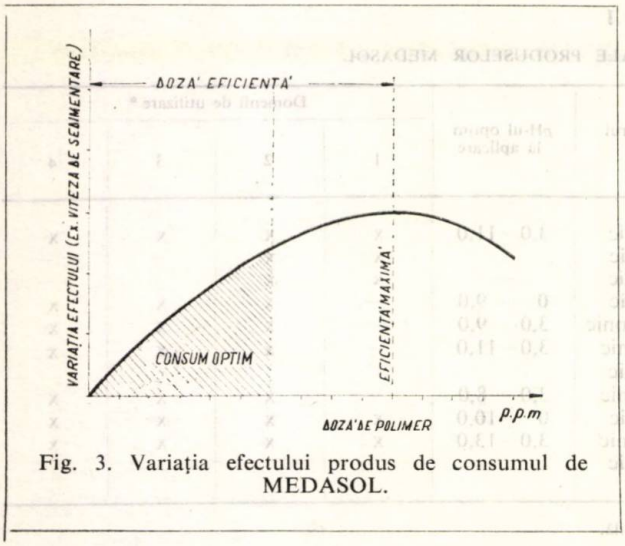


Fig. 3. Variația efectului produs de consumul de MEDASOL.

nutul de monomer rezidual trebuie să fie sub $5{,}0.10^{-2}\%$, pentru a putea fi utilizat la tratarea apei (doză sub 1 mg/l) [35], se desprinde clar că nu există nici un fel de pericol de intoxicare cu poliacrilamidă. Pentru produsele tip MEDASOL sub formă solidă, concentrația în monomer rezidual este de 1,3—$1{,}7.10^{-2}\%$ [36], deci sub limita indicată pentru produsele de referință [35].

Considerații tehnico-economice legate de utilizarea poliacrilamidei tip MEDASOL

Interesul specialiștilor din diverse domenii privind utilizarea poliacrilamidei este tot mai mare. Rezultatele obținute în aplicările efectuate în țara noastră la recuperarea secundară a țițeiului [31], tratarea apelor impure (de suprafață, de alimentare) și a nămolurilor [37], la sedimentarea unor suspensii (caolin, minereuri neferoase etc.), în industria hîrtiei (mărirea retenției) etc. au fost apreciate ca fiind eficiente atît din punct de vedere tehnologic, cît și economic.

Trebuie subliniat aici faptul că, în general, influența poliacrilamidei asupra parametrilor care se modifică (îmbunătățesc) ca urmare a utilizării polimerului nu este direct proporțională cu cantitatea de polimer, ci variază după o curbă (fig. 3).

Se observă că un adaos excesiv de polimer poate avea un efect nefavorabil asupra parametrului urmărit. Așa, de exemplu, în procedeele de sedimentare a suspensiilor reducerea vitezei de sedimentare se explică astfel: în cazul unui exces de polimer adsorbit pe suprafața particulelor, sarcina acestora se schimbă în sarcina caracteristică a polimerului și, în consecință, ele se resping. Polimerul în exces ocupă toate locurile libere de pe suprafața particulelor suspendate, astfel încît nu se mai pot stabili puncte de legătură între ele, particulele rămînînd în suspensie (nu se mai aglomerează).

Alegerea dozei optime de MEDASOL se face de către cei care îl folosesc, în funcție de importanța valorii vitezei de sedimentare. Uneori, o reducere cu circa 40—50% din doza maximă are ca efect o reducere a vitezei de sedimentare doar cu 15—25% față de valoarea maximă.

Ca urmare, în fiecare caz de aplicare se va studia cu atenție care este domeniul optim al consumului de polimer pentru care se obține un efect satisfăcător (de exemplu mărirea vitezei de sedimentare) și în același timp și eficient din punct de vedere economic. La evaluările tehnico-economice se poate lua în calcul un consum de 0,01—200 p.p.m. față de suspensia supusă tratării (în funcție de natura acesteia).

De asemenea, se menționează că prin utilizarea produselor MEDASOL se reduce consumul de floculanți anorganici (sulfat feros, sulfat de aluminiu) și crește capacitatea instalațiilor de sedimentare.

Concluzii

Produsele MEDASOL realizate în țară sînt polimeri pe bază de poliacrilamidă cu foarte bune proprietăți de utilizare și accesibile în condiții de eficiență comparabile cu tipurile de poliacrilamide cunoscute pe plan mondial.

Bibliografie

1. Bikales, N. M. Polymer Science and Technology, **2**, Water-Soluble Polymers, New-York, London, 1973, p. 213.
2. Sandler, S. R. și Karo, W. Polymer Syntheses, **1**, New-York, London, 1974, p. 343.
3. Savițkaia, N. M. și Holodova, I. D. Poliacrilamid. Ed. tehnică, Kiev, 1969.
4. Heiny, S. N. Brevet S.U.A. 3041375, 1962.
5. Friedrich, R. E., Jones, G. D. și Heiny, S. N. Brevet S.U.A. nr. 3130229, 1964.
6. Kükka, O. A. Brevet S.U.A. nr. 3546289, 1970.
7. Otsuka, O., Takahashi, T., Matsuda, F. și Hashimoto, O., Kagaku, **38**, nr. 9, 1974, p. 626, Chem. Abstr. **82**, 1975, nr. 17. 136 r.
8. Fujio, M. și Toru, T. Brevet Japonia nr. 14622, 1975, Chem. Abstr. **83**, 1975, nr. 11135 n.
9. James, K. Brevet S.U.A. nr. 3997606, 1976, Chem. Abstr. **86**, 1977, nr. 56151 t.
10. Ballast, D. E. Brevet S.U.A. nr. 3509114, 1970.
11. Hașegava, M., Furune, A., Haruhiko, I., Kawasaki, O. Y. și Kanagawa, I. Brevet R.F.G. nr. 2 422794, 1974.
12. Marawetz, H. și Fadner, T. A. Makromol. Syn. **2**, 1966, p. 25.
13. Jones, D. G. Brevet S.U.A. nr. 2 533166, 1950.
14. Svartz, J. Brevet S.U.A. nr. 3923756, 1975.
15. Thomas, W. M. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology, Acrylamide Polymers, Interscience Publishers, New-York, **1**, 1964, p. 177—197.
16. O'Brein, J. Brevet R.F.G. nr. 2513904, 1975 Chem. Abstr. **84**, 1976, nr. 19560 p.
17. Dennison, R. S. Wochenblatt Papier Fabr., **102**, nr. 5, 1974, p. 156—159.
18. Nan, F., Henning-Schlosser, L., Nicoară, R., Șerban, S., Szalkai, A. și Manu, O. date nepublicate.
19. Henning-Schlosser, L., Nan, F., Beghecian, M., Toth, L., Domide, C., Szalkai, A. și Crăciun, I. date nepublicate.
20. Guziak, L. F., Mengon, A. C. și Gyuy, H. G. Brevet S.U.A. nr. 3487032, 1969.
21. Ray-Chaudhuri, D. K. și Schoenberg, I. E. Brevet R.F.G. nr. 2135742, 1972.
22. Beghecian, M., Schneidher, H. și Belea, A. Brevet R.S.R. nr. 51095, 1968.
23. Hoover, M. Brevet S.U.A. nr. 3442803, 1969.
24. Kolodny, E. R. Brevet S.U.A. nr. 3002960, 1961.
25. Schlosser, L., Beghecian, M., Nan, F. și Belea, A. Brevet R.S.R. nr. 57653, 1974, Brevet Belgia nr. 780807, 1971 și Brevet Franța nr. 2131572, 974.
26. Schiller, A. M. Ind. and Eng. Chem. **48**, nr. 12, 1956, p. 2132.
27. Hoddersfield, S. G., Mierfeld, G. și Leeds, C. D. Brevet R.F.G. nr. 2249602, 1973.
28. Savițkaia, N. M. și Holodova, I. D. Visokomol. Soed, **6**, nr. 3, 1964, p. 493.
29. Hunt, R. H., Haven, N. și Nagy, D. E. Brevet S.U.A. nr. 3214420, 1965.
30. Cîrcoană, A. și Aldea, G. Mărirea factorului final de recuperare la zăcămintele de hidrocarburi, Ed. tehnică, București, 1976, p. 209.
31. Cîrcoană, A. și Voinescu, V. Posibilitatea utilizării poliacrilamidei tip MEDASOL produsă de I.C.P.A.O. — Mediaș, sub formă solidă, pentru aditivarea apei de injecție în zăcămintele de țiței, date nepublicate.
32. Snavely, E. S. J. Pet. Techn. **4**, 1971, p. 443.
33. Gottsmann, U. și Gebelt, E. Brevet R.F.G. nr. 2108703. 1972.
34. Collister, D. D. Mc, Hake, C. L., Sadek, S. E. și Rowe, V. K. Toxikol. Appl. Pharmacol. **7**, nr. 5, 1965, p. 639.
35. Crol, T. B., Arkell, M. G. și Hodge, R. P. Water Res. **8**, nr. 11, 1974, p. 989.
36. Popovici, P., Henning-Schlosser, L. și Nan, F., date nepublicate.
37. Ghederim, V., Popescu, V. și Georgescu, D. Cercetări privind stabilirea domeniilor de aplicare a polimerilor tip MEDASOL date nepublicate.

* * *

GHEORGHE I. BĂRBATU
VIRGIL CĂTUNEANU
VASILE IONESCU
NICOLAE IOANESI
GHEORGHE CHISELEF

Stabilirea susceptibilității la etilare a benzinelor cu ajutorul corelației multiple și al calculatorului electronic

D.C. 681.3:665.62

The authors worked out a method for determining the ethylation susceptibility of gasolines without resorting to the octane number engine. The qualitative specifications of a wide range of gasolines have been statistically processed and a calculus formula has been established which allows to obtained the susceptibility at admixture with anti-knock alkylic lead compounds with a reproductibility error of max ± 1 octane number unit.

După cum se știe, susceptibilitatea la etilare a benzinelor este dependentă de compoziția chimică a acestora, de caracteristicile lor calitative (exprimate în principal prin densitate, distilație, punct de anilină și conținut de sulf), precum și de cantitatea de tetraetil de plumb adăugat.

În mod practic, susceptibilitatea la etilare a benzinelor se stabilește prin determinarea pe motoare-standard în laborator a creșterii cifrei octanice după etilare, față de cea dinaintea etilării. Pentru stabilirea în acest fel a susceptibilității la etilare trebuie să se determine cifra octanică a benzinei, ceea ce necesită timp, personal calificat și consum de etaloane (izo-octan și *n*-heptan).

Literatura de specialitate menționează că susceptibilitatea la etilare poate fi stabilită și fără a se folosi motoare de determinare a cifrei octanice, cunoscînd însă alte caracteristici calitative ale benzinei. Una din metode [1] prevede folosirea relației:

$$y = \sqrt{2 \cdot x \cdot \frac{P_a \cdot C_v}{d \cdot C_p^2}} - \sqrt{C \cdot s} \qquad (1)$$

în care:

y este susceptibilitatea la etilare a benzinelor, în unități de cifră octanică;

x — % în volum de tetraetil de plumb adăugat în benzină (determinat conform STAS 990—73);

P_a — punctul de anilină al benzinei în °C, determinat conform STAS 178—74;

C_v — constanta de vaporizare a benzinei stabilită cu relația:

$$\frac{t_{10} + t_{50} + t_{90}}{100} \qquad (2)$$

în care:

t_{10}, t_{50} și t_{90} reprezintă temperaturile în °C, la care distilă volumele menționate ca indice.

C_p — panta curbei de distilare stabilită cu relația $\frac{t_{90} - t_{10}}{80}$;

d — densitatea benzinei la 15/4°C;

s — conținutul de sulf din benzină;

C — factor care variază cu conținutul de sulf și anume:

Conținutul de sulf, %	Factorul C
0,03	42,5
0,04	45
0,05	50
0,08	55
0,10	58
0,20	67,5
0,30	70

Aplicînd această relație la stabilirea susceptibilității la etilare a benzinelor cu un conținut de sulf mai mare de 0,03%, se obțin uneori valori care diferă, față de cele obținute pe motoare de determinare a cifrei octanice, cu mai mult sau mai puțin decît o unitate, prevăzută ca diferență de reproductibilitate a metodei de determinare a cifrei octanice.

În acest articol autorii redau o metodă de stabilire a susceptibilității la etilare a benzinelor, cunoscînd unele caracteristici de calitate a acestora care, prelucrate cu ajutorul corelației multiple și al calculatorului electronic-program REMUS (Regresie multiplă selectivă), duc la o formulă cu o sferă mai largă de aplicabilitatea, după cum urmează:

$$y = -0{,}0834 + 0{,}1462 \cdot d - 0{,}0212 \cdot t_i - 0\,0589 \cdot \cdot t_{10} + 0{,}1055 \cdot t_{20} - 0{,}0681 \cdot t_{30} + 0{,}0717\ t_{40} + + 0{,}1397\ t_{50} - 0{,}0774\ t_{60} - 0{,}0231\ t_{70} - -0{,}1668 \cdot t_{80} + 0{,}067 \cdot t_{90} + 0{,}0594 \cdot t_{95} - -0{,}0187 \cdot t_f - 22{,}7032\ s + 0{,}1212\ Pa + + 8{,}5572\ g$$

în care:

y este susceptibilitatea la etilare a benzinei, în unități de cifră octanică;

d — densitatea benzinei la 15/4°C

t_i — punctul inițial de distilare al benzinei, °C;

t_{10}, t_{20}, t_{30}, t_{40}, t_{50}, t_{60}, t_{70}, t_{80}, t_{90}, t_{95} — temperaturile la care distilă volumele de benzină menționate ca indice, °C;

t_f — punctul final de distilare al benzinei, °C;

s — conținutul în sulf al benzinei, % gr;

P_a — punctul de anilină al benzinei, °C;

g — g Pb/l benzină;

Coeficienții: —0,0834; 0,1462; —0,0589 ș.a. m.d., reprezintă coeficienții parțiali de regresie, deduși cu ajutorul calculatorului electronic.

Coeficientul de corelație multiplă tipărit pe imprimantă este de 0,922, ceea ce indică o bună stabilire și corelare a susceptibilității la etilare cu factorii de influență.

În continuare se dă un exemplu de calcul al susceptibilității la etilare a unei benzine cu cifra octanică Research de 89,1 având următoarele specificații de calitate:

d	= 0,740
t_i	= 37°C
t_{10}	= 56°C
t_{20}	= 66°C
t_{30}	= 78°C
t_{40}	= 94°C
t_{50}	= 110°C
t_{60}	= 127°C
t_{70}	= 142°C
t_{80}	= 155°C
t_{90}	= 175°C
t_{95}	= 189°C
t_f	= 205°C
s	= 0,05%
P_a	= 29,4

Să presupunem că se cere a se stabili susceptibilitatea la etilare a benzinei care după etilare are un conținut de 0,23, de 0,43 și de 0,59 g Pb/l.

Pentru benzina cu 0,23 g Pb/l susceptibilitatea la etilare este:

$$y = -0{,}0834 + 0{,}1462 \cdot 0{,}740 - 0{,}0212.37 -$$
$$-0{,}0589.56 + 0{,}1055.66 - 0{,}0681.78 +$$
$$+0{,}0717.94 + 0{,}1397.110 - 0{,}0774.127 -$$
$$-0{,}0232.142 - 0{,}1668.155 + 0{,}067.175 +$$
$$+0{,}0594.189 - 0{,}0187.205 - 22{,}7032.0{,}05 +$$
$$+0{,}1212.29{,}4 + 0{,}5572.0{,}23 = 4{,}24$$

unități de cifră octanică.

Pentru benzina cu 0,43 g Pb/l, y este de = 5,95 unități de cifră octanică, iar pentru benzina cu 0,59 g Pb/l y este de 7,32 unități de cifră octanică.

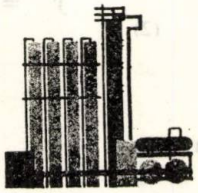
Adăugînd valorile de mai sus la valoarea cifrei octanice a benzinei neetilate se obțin valorile cifrelor octanice ale benzinelor etilate. Comparînd aceste valori cu cifrele octanice determinate pe motor, se obține o diferență sub o unitate de cifră octanică, astfel:

Nr. crt.	Benzina aditivată cu: g Pb/l	Cifra octanică a benzinei etilate		Diferențe
		calculată	determinată în laborator	
1	0,23	93,34	93,82	—0,48
2	0,43	95,05	95,53	—0,28
3	0,59	96,42	95,66	+0,76

Rezultă că precizia metodei prezentate în această lucrare se încadrează în limitele admise prin STAS 26—1968 și alte standarde de circulație internațională, care prevăd diferențe la repetabilitate de ±0,5 unități de cifră octanică și diferențe la reproductibilitate de ±1 unitate de cifră octanică.

Bibliografie

1. Bărbatu, I. Gh., Crăciun, G. și Raneti, R. Rev. Petrol și gaze nr. 1, 1976.
2. Mănescu, M., Vincențiu, D., Ionescu, V. și Bărbatu, I. Gh. Programarea matematică în industria petrolieră, Ed. Academiei, R.S.R., București, 1970.



MARIUS ANDRUH
LUMINIȚA PATRON
MARIA BREZEANU

Combinații complexe polinucleare conținînd Fe(II) și Fe(III)

D.C. 546.722/.723 – 386

Two polynuclear compounds containing Fe(II) and Fe(III) were characterized by elementary chemical analysis, I.R. and electronic spectra, magnetic determinations, thermodifferential analysis and determination of electrical conductivity. These compounds correspond to the formulas:

$[Fe_2(SO_4)_2(2,2'\text{-dipy})_2(H_2O)_4]OH$

$[Fe_2(SO_4)_2(1,10\text{-phen})_2(H_2O)_4]OH$

În literatura de specialitate s-a semnalat un număr mare de combinații complexe mono- și polinucleare ale Fe(II) și Fe(III) cu 2,2′-dipiridil și 1,10-fenantrolina, ca liganzi [1, 2]. Combinațiile complexe polinucleare cunoscute conțin cei doi ioni metalici în aceeași stare de oxidare [3].

În scopul de a caracteriza o serie de combinații complexe care să conțină ionii de fier în ambele stări de oxidare, autorii și-au propus un studiu asupra sistemelor: $FeSO_4$—$Fe_2(SO_4)_3$—2,2′-dipiridil și $FeSO_4$——$Fe_2(SO_4)_3$—1,10-fenantrolina.

Cu această ocazie au fost caracterizate două tipuri de combinații complexe care corespund următoarelor formule generale:

$$[Fe^{II}Fe^{III}(SO_4)_2(H_2O)_4(dipy)_2](OH)$$

$$[Fe^{II}Fe^{III}(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$$

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectre electronice, IR, determinări de conductivitate electrică moleculară, determinări magnetice, analiză termică diferențială.

Partea experimentală

1. *Sinteza și analiza combinațiilor*

1. $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(dipy)_2](OH)$: Se adaugă 0,62g 2,2′-dipy în soluția obținută prin dizolvarea la cald a 0,20 g $Fe_2(SO_4)_3$ și 0,28 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ în 15 ml apă. Din amestecul de reacție, roșu-intens, se separă progresiv o substanță verde care se filtrează și se spală cu apă. Din filtratul roșu-intens se separă, prin extracție cu acetonă, o substanță de culoare roșie, căreia, pe baza analizei chimice și a spectrelor electronice, i s-a atribuit formula $[Fe(dipy)_3]SO_4$, compus semnalat în literatură [1].

2. $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$: Sinteza și separarea acestei combinații complexe a decurs în condiții identice ca ale complexului analog cu dipiridilul (0,8 g fenantrolină la aceleași cantități de $FeSO_4$ și $Fe_2(SO_4)_3$, ca mai sus). De asemenea, din filtratul intens colorat în roșu, după separarea combinației $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$, s-a separat, prin adăugare de acetonă, o substanță de culoare roșie, $[Fe(phen)_3]SO_4$, semnalată în literatură [2].

În ambele combinații complexe polinucleare existența ionilor de fier în stări de oxidare diferite a fost pusă în evidență printr-o metodă de analiză care folosește rășini schimbătoare de ioni [4]. Metoda se bazează pe proprietatea ionului Fe^{2+} de a forma cu 2,2′-dipy cationi complecși foarte stabili, care sînt reținuți de o rășină schimbătoare de cationi, în timp ce ionii Fe^{3+} sînt eluați de o soluție de HCl 4M, sub formă de $[FeCl_4^-]$. S-au folosit cationiți atît pentru scoaterea ionilor din produsul de analizat, cît și pentru fixarea lor:

$[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(dipy)_2](OH)$

Calculat, %:	Fe=15,88;	SO_4=27,23;	N=7,94;	H_2O=10,21
Găsit, %:	15,72	26,88	8,12	10,02

$[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$

Calculat, %:	Fe=14,62;	SO_4=25,63;	N=7,01;	H_2O=9,70
Găsit, %:	14,87	25,49	7,43	9,56

2. *Determinări de conductivități electrice moleculare*

Pentru a se obține informații asupra tipului disocierii ionice a celor două combinații, s-au efectuat determinări de conductivități electrice moleculare, în soluție de DMF. Rezultatele cuprinse în tabelul 1 arată că ambele combinații sînt electroliți de tipul 1:1

Tabelul 1

Combinația	Conductivitate, $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Tip de electrolit
$[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(dipy)_2](OH)$	53,9	1:1
$[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$	91	1:1

Natura electrolitului a fost stabilită pe baza datelor existente în literatură, referitoare la limitele între care se încadrează diferitele tipuri de electroliți [5].

3. *Spectre în IR*

Pentru a se obține informații suplimentare privind formularea celor două combinații și, în special, pentru a se stabili funcția anionilor SO_4^{2-}, au fost înregistrate spectrele lor de vibrație. Anionul sulfat poate fi conținut într-o combinație complexă fie ca ion necoordinat, fie ca ligand. În acest din urmă caz, el poate funcționa ca ligand mono-, respectiv bidentat, sau ca ligand în punte. Folosirea spectroscopiei în IR pentru determinarea funcției unui astfel de ion se bazează pe faptul că, prin coordinare, simetria ionului liber scade, în general, ceea ce determină, pe de o parte, scindarea modurilor de vibrație degenerate în ionul liber, iar pe de altă parte, apariția unor vibrații noi, inițial interzise în ionul liber (IR inactive în ionul necoordinat) [6].

Din examinarea spectrelor în IR înregistrate pentru cele două combinații, în domeniul în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație a ionului SO_4^{2-}, se constată:

— prezența în domeniul 1 000—1 200 cm^{-1} a trei benzi de absorbție puternice (din care două scindate), atribuite modului de vibrație ν_3;

— prezența în domeniul 600—650 cm^{-1} a trei benzi de absorbție ce ar putea fi atribuite modului de deformare ν_4 a ionului SO_4^{2-} de simetrie C^{2v} (fig. 1 și 2).

Studiul spectrelor în I.R. ne îndreptățește să afirmăm că, în cele două combinații, ionul SO_4^{2-} este legat ca ligand în punte.

Banda de absorbție corespunzătoare vibrației de valență O—H este foarte probabil mascată de benzile caracteristice modurilor de vibrație a moleculelor de apă (3 500—3 200 cm^{-1}).

4. *Spectre electronice*

În scopul de a caracteriza din punct de vedere structural combinațiile complexe obținute, s-au înregistrat spectrele electronice în reflexie. După cum

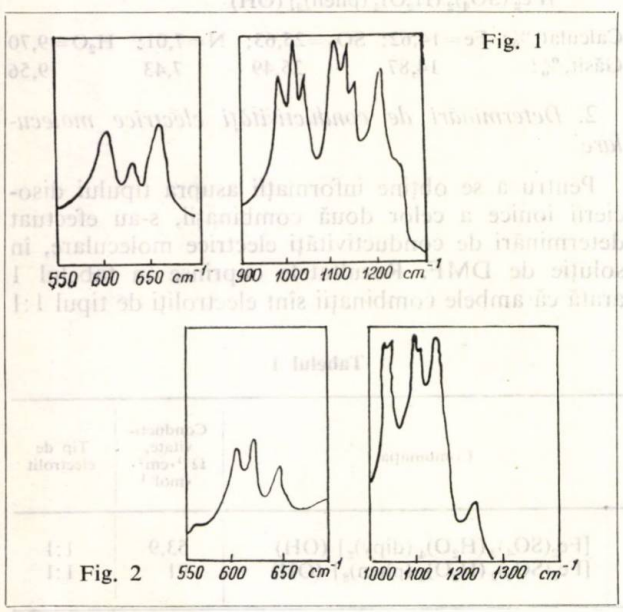


Fig. 1

Fig. 2

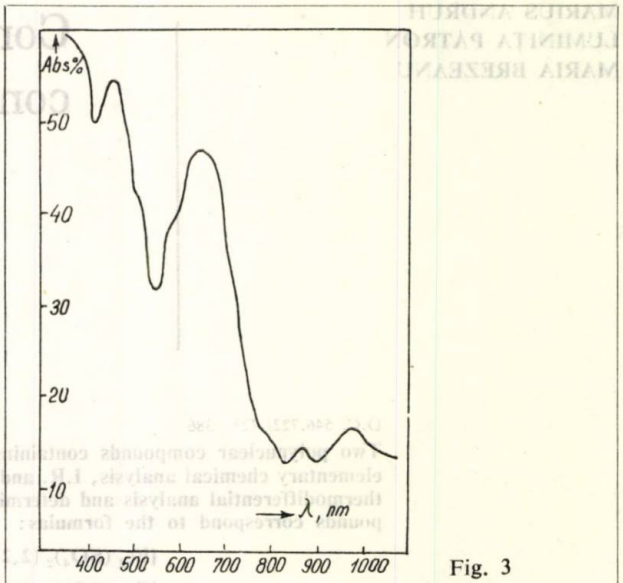


Fig. 3

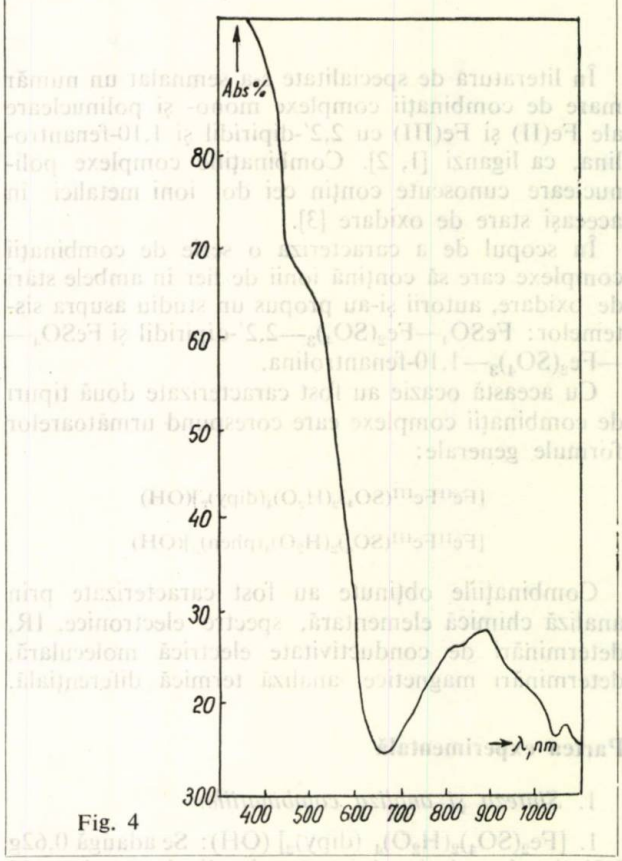


Fig. 4

indică literatura de specialitate [7], bazele libere—dipiridilul și fenantrolina—prezintă maxime de absorbție la 35 700 și 42 550 cm^{-1} și, respectiv 34 480, 37740 și 44 250 cm^{-1}, corespunzînd tranzițiilor π—π^*. Prin coordinare, benzile de absorbție proprii liganzilor sînt deplasate spre roșu.

După cum indică diagrama din figurile 3 și 4, care reprezintă spectrele de absorbție înregistrate pentru combinațiile respective, sînt evidențiate tranziții *d*—*d* pentru ionul de fier în ambele stări de valență.

În spectrul electronic înregistrat pentru combinația complexă $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4\ (dipy)_2]\ (OH)$, benzile de

absorbție care apar sînt atribuite după cum urmează:

— banda de la 980 nm (10 200 cm^{-1}) de intensitate scăzută, scindată, atribuită tranziției $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, pentru ionul Fe(II) ($d^6$), într-o înconjurare octaedrică de tip spin maxim [8, 9];

— umărul de la 800 nm (12 500 cm^{-1}) atribuit tranziției $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, interzisă de spin, pentru un ion Fe(III) (d^5), într-o înconjurare octaedrică (fig. 3) [10];

— benzile care apar la 650, 570, 520 și 435 nm sînt atribuite unui transfer de sarcină metal-ligand [11] (fig. 3).

Benzile de absorbție care apar în spectrul combinației complexe $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4(phen)_2](OH)$ sînt atribuite după cum urmează:

— banda de la 880 nm (11 360 cm^{-1}) atribuită tranziției ionului Fe(II) (d^6) într-o înconjurare octaedrică: $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$;

— la 800 nm (12 500 cm^{-1}) se remarcă un umăr, provenit dintr-o tranziție interzisă de spin $^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1g}$ a ionului Fe(III) (d^5), într-o configurație octaedrică;

— banda de la 400 nm și umărul de la 470 nm sînt atribuite unui transfer de sarcină metal—ligand (fig. 4).

5. *Analiza termică*

Pentru a se obține informații asupra stabilității termice a acestor combinații și în special asupra funcției moleculelor de apă, s-au înregistrat derivatogramele acestora. Din analiza rezultatelor astfel obținute se ajunge la concluzia că în ambele combinații complexe moleculele de apă se găsesc sub formă de ligand.

Astfel, combinația $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4\ (dipy)_2](OH)$ pierde moleculele de apă într-o singură etapă între 120—150°C (fig. 5), iar în intervalul 360—660°C are loc descompunerea totală și oxidarea Fe(II) la Fe(III).

Combinația $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4\ (phen)_2](OH)$ pierde moleculele de apă, de asemenea într-o singură etapă, în intervalul 130—170°C (fig. 6).

Pentru ambele combinații, eliminarea apei este un proces endoterm, așa cum indică curba ATD pe derivatogramele respective. Datele astfel obținute îndreptățesc formulările atribuite celor două substanțe (cu toate moleculele de apă coordinate).

6. *Determinări magnetice*

Unul dintre criteriile frecvent folosite pentru punerea în evidență a unor interacțiuni metal—metal este comportarea magnetică a sistemului respectiv. Scăderea momentului magnetic efectiv al unui astfel de sistem, în comparație cu valorile găsite pentru speciile moleculare sau ionice (care conțin aceeași ioni metalici în aceleași stări de oxidare), este atribuită în mod frecvent cuplării spinilor în procesul interacțiuni metal—metal. Folosirea acestui criteriu necesită, însă, precauții deosebite, deoarece pot exista și alți factori care să determine o scădere a momentului magnetic efectiv.

Valoarea momentului magnetic, determinată experimental la 298 K, pentru combinația $[Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_4\ (dipy)_2]\ (OH)$ este de 2,45 MB. În ipoteza că între ionii metalici nu se stabilesc interacțiuni de tipul

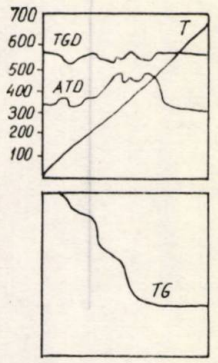


Fig. 5

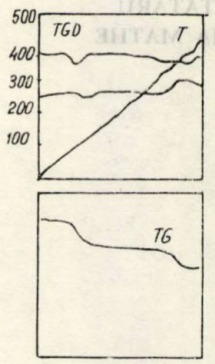


Fig. 6

metal-metal sau alte tipuri de interacțiuni, momentul magnetic se calculează după relația:

$$\mu <MB> = g \sqrt{\sum_i S_i(S_i + 1)}$$

găsindu-se pentru combinația complexă conținînd ca ligand dipiridil o valoare astfel calculată (7,68 MB) mai mare decît cea obținută experimental. S-au determinat, de asemenea, valorile momentului magnetic și ale susceptibilității molare pentru reziduul obținut după calcinarea combinației complexe conținînd dipiridil, la 1 000°C (μ = 1,95 *MB*, $\chi_M = 1592\ 10^{-6}$). Prin corelarea datelor astfel obținute cu cele ale analizei termogravimetrice, s-a dedus că reziduul este format din Fe_2O_3, pentru care datele din literatură indică μ = 1,96 MB, $\chi_M = 1600\ 10^{-6}$ (determinate la 298 K).

Concluzii

Din examinarea datelor referitoare la condițiile de obținere a celor două combinații complexe în corelare cu compoziția speciilor respective, s-a ajuns la concluzia că natura speciei care se separă în sistemele studiate este independentă de valoarea raportului Fe(II):Fe(III), ca și de valoarea raportului Fe: ligand organic.

Spectrele electronice înregistrate pentru ambele combinații complexe polinucleare indică prezența ionilor Fe(II) și Fe(III) într-o configurație octaedrică de tip spin maxim.

Valoarea experimentală a momentului magnetic efectiv mai mică decît cea calculată teoretic indică posibilitatea existenței unor interacțiuni metal—metal.

Bibliografie

1. Blau, F., Ber. **21**, 1888, p. 1077.
2. Glikman, I., Podliniaeva, N., Ukrain. Khim. Zhur., **21**, 1955, p. 211.
3. Gaines, J., Hammet, G., Walden, J., J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1936, p. 1668.
4. Popa, Gr., Vlădescu, L., Preda, E., Annal, Chim. Acta, **93**, 1977, p. 307.
5. Phillips, D. J., Tyree, S. Y., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1806.
6. Nakamoto, K., „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Academic Press, New York, 1963.
7. Wunschel, R., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 2777.
8. Figgis, B. N., „Introduction to Ligand Field", Interscience Publishers, New York, 1966.
9. Goodgame, D. M. L., Goodgame, M., Hichman, M. A. Weeks, M. J., Inorg. Chem., **5**, 1966, p. 635.
10. Jørgensen, C. K., „Absorbtion Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, 1962.
11. König, E., Madeja, K. Inorg. Chem. **6**, 1967, p. 48.

* * *

IOAN NIEDERKORN
SEVER TĂTARU
ROZALIA MATHE

Comportarea unor rășini schimbătoare de ioni în soluții cu compoziție ionică complexă

D.C. 661.183.123

The paper presents some aspects concerning the behaviour of the ion-exchange resin in solutions with complex ionic composition. The influence of *p*H and bed volumns for different types of the anion and cation exchange resins was studied.

În cadrul valorificării substanțelor minerale sărace în metale neferoase și rare prin procedee hidrometalurgice, utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni, în scopul separării metalelor s-a dovedit nu numai eficientă, dar, în unele cazuri, singura modalitate tehnologică justificată din punct de vedere economic.

Eficiența tehnologică și economică a rășinilor schimbătoare de ioni iese în evidență în mod deosebit în cadrul soluțiilor foarte diluate, cînd concentrația elementelor utile nu depășește zeci de miligrame la litru sau chiar sub această valoare, cum ar fi în cazul separării elementelor utile din ape de mine și din soluțiile rezultate de la leșierea în vrac sau subteran a minereurilor sărace.

În hidrometalurgia uraniului, schimbul ionic este aproape singura modalitate de separare și concentrare a uraniului din leșii acide sau alcaline aplicată industrial. În hidrometalurgia aurului, a cuprului și a metalelor rare acest procedeu capătă utilizări tot mai largi. Interesul față de schimbul ionic este în creștere și în cazul prelucrării hidrometalurgice a materiilor prime complexe și sărace de metale rare, cînd în soluții sînt prezente simultan mai multe elemente utile în concentrații reduse. În acest caz este rațional să se recurgă fie la separarea lor colectivă din soluție, fie la separarea lor succesivă și selectivă prin utilizarea diferitelor tipuri de rășini schimbătoare de ioni.

Alegerea tipului de rășină schimbătoare de ioni depinde de caracteristicile fizico-chimice ale soluțiilor: tipul ionilor care urmează a fi separați, concentrația lor, *p*H-ul soluției, concentrația impurităților, temperatura etc.

În cazul unor soluții care rezultă din tehnologiile de prelucrare a materiilor prime complexe, alegerea rășinilor schimbătoare de ioni, chiar pentru separarea unui singur element, prezintă dificultăți. În majoritatea cazurilor, proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor reale se cunosc numai parțial, iar proprietățile ionilor se schimbă în funcție de numeroși factori; unul și același element se poate afla uneori în soluție, atît sub formă de cation, cît și sub formă de anion complex.

Scopul lucrărilor experimentale care se prezintă în continuare constă în clarificarea comportării unor rășini schimbătoare de ioni pentru separarea unor metale rare dintr-o soluție deosebit de complexă care rezultă din prelucrarea hidrometalurgică a unei substanțe minerale conținînd metale rare.

În această lucrare se comunică rezultatele experimentale numai pentru procesul de sorbție, urmînd ca într-o altă comunicare să se prezinte aspectele legate de desorbție (eluție).

Partea experimentală

Lucrările experimentale s-au efectuat utilizînd o soluție cu următoarea compoziție, g/l:

Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	TR_2O_3	U	Al_2O_3	Fe_2O_3
1,15	3,46	1,62	1,83	0,080	7,72	49,18

În afara *p*H-ului și a temperaturii soluției, alți parametri fizico-chimici ai soluției nu sînt controlabili în condițiile date. Există presupunerea că toți ionii se află în soluție sub formă de complecși anionici și cationici și că raportul lor se schimbă în funcție de *p*H-ul soluției.

Se știe că soluțiile în care concentrația acidului sulfuric este suficient de mare conțin anioni complecși ai uraniului de tip $UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$, unde $n = 2—3$. De asemenea, se știe că fierul se găsește în soluții sulfurice sub formă de cationi Fe^{3+} și Fe^{2+} sau ca anioni complecși de tip $Fe(SO_4)_n^{3-2n}$ și $Fe(OH)(SO_4)_2^{2-}$. Compușii titanului în mediu sulfuric pot fi $Ti(SO_4)_3^{2-}$, $TiOSO_4$, $TiO(SO_4)_2^{2-}$. Zirconiul formează în același mediu compuși de tip $ZrOSO_4$, $Zr(SO_4)_3^{2-}$, $Zr(SO_4)_4^{4-}$. Aluminiul se poate afla atît sub formă de sulfați, cît și sub formă de sulfați complecși. Niobiul care se găsește în starea de oxidare V, fiind cea mai stabilă,

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE RĂŞINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI UTILIZATE

Caracteristici	Wofatit-SBT	Vionit AT-1	Duolit A 101 D	Amberlite IR-120
Schelet	stiren-divinilbenzen	stiren-divinilbenzen	polistiren reticular	polistiren
Grupări funcţionale	amoniu cuaternar	amoniu cuaternar	amoniu cuaternar	$-SO_3H-$
Aspect	perle galbene	perle galbene	perle galbene	perle brune
Forma ionică	Cl^-	Cl^-	Cl^-	Na^+
Densitate, g/l	650–750	700–800	710–740	850
Granulometrie, mm	0,6–1,6	0,3–1,2	0,3–1,2	0,3–1,5
Capacitatea totală de schimb,	0,9 mval/ml	0,98 mval/ml	1,3 meq/ml	1,25–1,4 meq/ml
Domeniul de *p*H de utilizare	0–14	0–14	0–14	0–14
Temperatura maximă de utilizare, °C	65	60	60	120

formează în mediu de acid sulfuric o gamă foarte variată de combinaţii complexe.

Scopul experimentărilor este fie stabilirea condiţiilor de separare selectivă, cel puţin a uraniului din soluţie, fie separarea unui grup sau a tuturor elementelor utile cu un randament economic acceptabil. În acest scop s-au studiat influenţa *p*H-ului asupra selectivităţii şi capacităţii de sorbţie a răşinilor studiate, precum şi influenţa numărului de contactări asupra randamentului de recuperare a elementelor utile din soluţia sulfurică.

Pentru realizarea scopului urmărit, pe baza unor considerente teoretice s-au ales răşinile anionice puternic bazice Wofatit — SBT, Vionit AT-1, Duolit A 101 D şi o răşină puternic acidă Amberlite IR — 120.

Caracteristicile răşinilor schimbătoare de ioni se prezintă în tabelul 1.

În realizarea experienţelor s-a procedat în felul următor:

Într-o coloană de sticlă cu diametrul de 20 mm, s-au introdus 25 ml răşină, prin care s-a trecut un volum total de 1000 ml soluţie în cantităţi distincte de 100 ml. După fiecare contactare s-a determinat concentraţia tuturor elementelor prezente în soluţie prin metode analitice cunoscute.

Dinamica fixării ionilor pe răşini anionice puternic bazice se prezintă în figurile 1—7.

După cum se vede din datele figurilor (minimum pe curbe), prima contactare a soluţiei cu răşină proaspătă (neîncărcată) este cea mai eficientă pentru toate cazurile studiate. La următoarele contactări gradul de sorbţie scade datorită saturării răşinii cu elemente fixate. Practic, după a patra contactare răşina este saturată faţă de toate elementele prezente în soluţie, independent de valoarea *p*H-ului şi calitatea răşinii. Deşi valorile gradului de sorbţie în funcţie de *p*H sînt diferite, nu se poate trage o concluzie generală asupra influenţei acestui factor. În acest sens, totuşi, se pot remarca următoarele: niobiul este sorbit cel mai bine de răşina Vionit AT-1 la *p*H = 1,0, titanul de Wofatit-SBT la *p*H = 1,5, pămînturile rare cu Wofatit-SBT la *p*H = 1,5, zirconiul de Vionit AT-1 la *p*H = 1, uraniul de Vionit AT-1 şi Duolit A 101 D la *p*H = 1,0. Referitor la sorbţia aluminiului şi a fierului trebuie remarcat faptul că aceste elemente reprezintă impurităţi şi se caută condiţii de sorbţie minime. Astfel, aluminiul este sorbit în cantităţi minime de Vionit AT-1 la *p*H = 1,75, iar fierul de Wofatit-SBT la *p*H = 1,0.

Din datele experimentale se constată, de asemenea, că nici una dintre răşinile utilizate nu este selectivă faţă de elementele utile prezente în soluţie. La saturare, deci la a patra contactare, randamentul de sorbţie în funcţie de *p*H şi de tipul răşinii se prezintă în tabelul 2. Potrivit acestor date nu se pot alege condiţii favorabile nici pentru separarea individuală a uraniului, nici pentru separarea colectivă a elementelor utile.

Tabelul 2

RANDAMENTE DE SORBŢIE A ELEMENTELOR ÎN FUNCŢIE DE TIPUL DE RĂŞINĂ ANIONICĂ ŞI DE *p*H-ul SOLUŢIEI

Tipul de răşină	*p*H	Randament de sorbţie, %						
		U	Nb	Ti	Zr	TR	Al	Fe
Vionit AT-1	1,0	92,9	40,0	49,3	78,6	38,2	–	27,8
	1,5	32,9	12,0	26,2	22,4	14,2	6,0	16,6
	1,75	56,0	15,5	29,7	28,0	14,0	2,8	21,6
Wofatit SBT	1,0	55,6	4,4	8,7	33,9	9,3	6,7	9,1
	1,5	20,5	26,0	66,2	33,6	19,6	0	26,6
	1,75	80,0	10,4	14,1	22,8	8,7	7,8	17,1
Duolit A 101 D	1,0	96,6	11,9	32,9	45,9	6,5	0	14,3

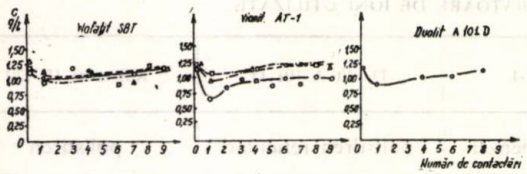


Fig. 1. Variaţia gradului de sorbţie a Nb funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75.

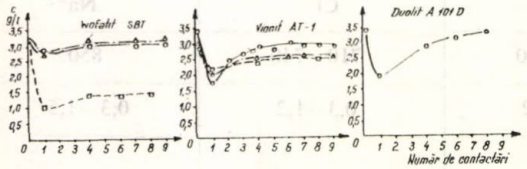


Fig. 2. Variaţia gradului de sorbţie a Ti funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

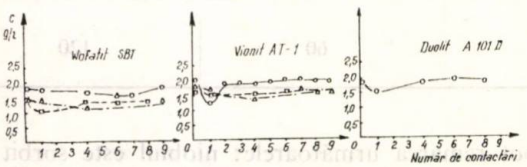


Fig. 3. Variaţia gradului de sorbţie a TR funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

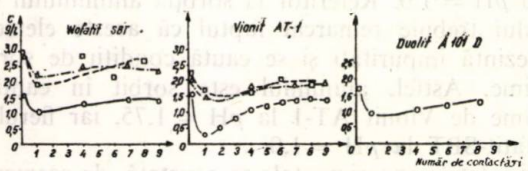


Fig. 4. Variaţia gradului de sorbţie a Zr funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

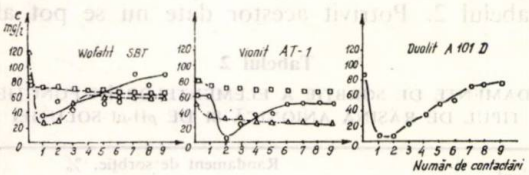


Fig. 5. Variaţia gradului de sorbţie a U funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

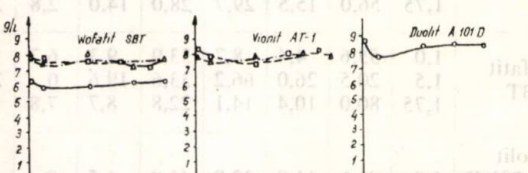


Fig. 6. Variaţia gradului de sorbţie a Al funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

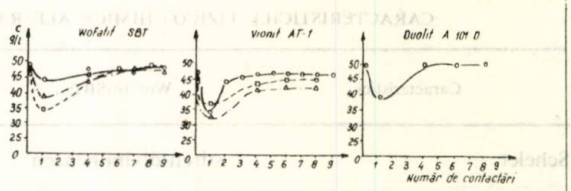


Fig. 7. Variaţia gradului de sorbţie a Fe funcţie de *p*H, număr de contactări şi tipul de răşină:
O — *p*H = 1,0; □ — *p*H = 1,5; Δ — *p*H = 1,75

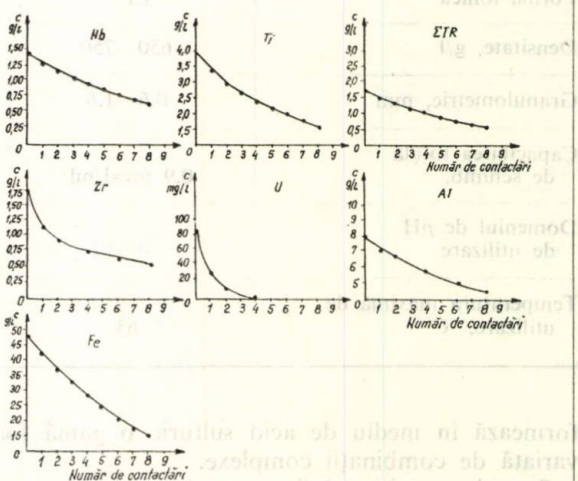


Fig. 8. Dinamica epuizării soluţiei în elemente utile funcţie de numărul de contactări cu răşină proaspătă Vionit AT-1.

Pentru recuperarea uraniului, rezultatele cele mai bune se obţin cu Duolit A 101 D şi Vionit AT-1 şi anume : 97, respectiv 93%, la *p*H = 1, Duolitul fiind mai selectiv decît Vionitul. Trebuie subliniat faptul că aceste rezultate se obţin la un raport total soluţie: răşină = 1:1, ceea ce în aplicaţii tehnologice nu duce la rezultate favorabile. Este lesne de înţeles că după desorbţia (eluţia) elementelor fixate, soluţiile obţinute (eluatul) vor fi mai diluate decît soluţia supusă separării. Asemenea situaţii se admit numai în cazuri cu totul speciale, cînd este vorba de separarea unui element foarte valoros de elemente relativ accesibile şi ieftine.

În cazurile obişnuite volumul de răşină necesară recuperării elementelor utile trebuie să fie sub 10% faţă de volumul soluţiei tratate, dar nici într-un caz nu poate depăşi 20%.

În următoarea etapă experimentală s-a verificat dacă este posibilă sau nu epuizarea soluţiei în elemente utile, folosind un volum de răşină mai mare decît volumul soluţiei tratate, numai pentru a demonstra posibilitatea principală de epuizare a soluţiei în elemente dizolvate, independent de raţionamente economice. În acest scop, 1 000 ml soluţie s-au contactat de zece ori cu cantităţi de 250 ml răşină proaspătă Vionit AT-1 la *p*H = 1,0. Astfel, raportul soluţie:

răşină la fiecare etapă de sorbţie a fost de 4:1, iar totalizat 1:2,5. Compoziţia soluţiei tratate a fost următoarea, g/l:

Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	TR_2O_3	U	Al_2O_3	Fe_2O_3	*p*H
1,43	3,84	1,67	1,85	0,089	7,95	49,18	1,0

Scăderea concentraţiei elementelor utile în soluţie în funcţie de numărul de contactări cu răşină proaspătă este prezentată în figura 8, iar randamentele cumulate de extracţie în tabelul 3.

Tabelul 3

RANDAMENTE DE SORBŢIE A ELEMENTELOR PE VIONIT AT-1 ÎN FUNCŢIE DE NUMĂRUL DE CONTACTĂRI CU RĂŞINĂ PROASPĂTĂ (RAPORT SOLUŢIE: RĂŞINĂ = 4:1)

Nr. de contactări	Randamente de sorbţie, %						
	U	Nb	Ti	Zr	TR	Al	Fe
1	65,9	15,4	8,3	33,5	15,4	13,3	14,3
2	90,9	23,8	27,1	43,7	31,3	13,3	26,6
3	97,7	—	—	—	—	—	—
4	98,2	32,2	36,2	53,3	38,9	26,6	44,6
5	97,7	—	—	—	—	—	—
6	100,0	35,5	50,5	63,4	57,3	33,3	57,1
7	100,0	—	—	—	—	—	—
8	100,0	55,9	60,4	66,5	69,7	43,4	69,5
9	100,0	—	—	—	—	—	—
10	100,0	60,1	62,5	67,0	70,1	45,0	75,3

Pe baza datelor experimentale prezentate în tabelul 3 se poate constata că nici cu un volum de răşină de 2,5 ori mai mare decît volumul soluţiei epuizarea soluţiei nu se realizează numai pentru uraniu. Prin interpolarea datelor prezentate în figura 8 se poate aprecia că pentru sorbţia integrală a elementelor sînt necesare următoarele volume de răşină faţă de soluţia de volum unitar: pentru niobiu — 4; titan — 3; pămînturi rare — 3; zirconiu — 5; fier — 2,5; aluminiu — 2,5; uraniu — 1,0. În asemenea situaţie este deosebit de clar că după regenerarea răşinii soluţiile (eluaţii) vor fi mult mai diluate decît soluţia iniţială, şi aceasta fără realizarea separării impurităţilor de fier şi aluminiu.

Se menţionează că în cadrul acestor lucrări nu s-a studiat eluţia selectivă a elementelor, însă este lesne de înţeles că aceasta ar rezolva eventual separarea unor elemente, însă nu şi concentrarea lor.

În partea a treia a experienţelor s-a verificat comportarea unei răşini cationice puternic acide, Amberlite IR — 120, ale cărei caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tabelul 1.

Experienţele s-au efectuat în mod similar celor cu răşini anionice, lucrîndu-se la *p*H = 1. Variaţia gradului de sorbţie a elementelor cu numărul de contactări este prezentată în figura 9. După cum se observă, singurul element care nu este sorbit aproape de loc este niobiul, ceea ce demonstrează existenţa acestuia în soluţia sulfurică numai sub formă anionică. Aspectul general de repartizare a celorlalte elemente între răşină şi soluţie rămîne în linii mari acelaşi ca în cazul răşinilor anionice.

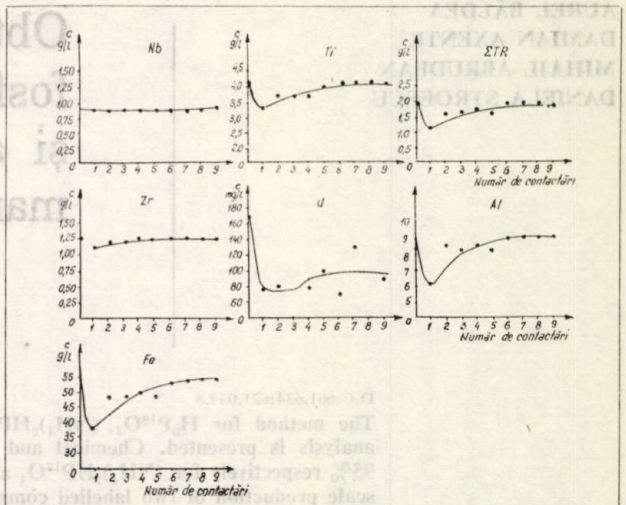


Fig. 9. Variaţia gradului de sorbţie a elementelor pe răşina cationică Amberlite IR-120 funcţie de numărul de contactări la *p*H = 1, 0.

Deoarece este puţin probabil ca la modificarea *p*H-ului soluţiei să intervină o schimbare esenţială în acest sens, nu s-au mai făcut experimentări în această direcţie.

Concluzii

1. S-a studiat posibilitatea de separare individuală sau colectivă a U, Nb, Ti, Zr şi TR din soluţii acide cu răşini schimbătoare de ioni anionice, de tip Wofatit SBT, Vionit AT-1, Duolit A 101 D şi cationice, de tip Amberlite IR — 120.

2. S-a constatat că la toate valorile *p*H-ului soluţiei şi în cazul tuturor răşinilor studiate are loc simultan sorbţia tuturor elementelor prezente în soluţie cu randamente diferite. În cazurile studiate, deci, nu se realizează o selectivitate faţă de nici unul dintre metalele prezente în soluţie. Influenţa *p*H-ului asupra gradului de sorbţie a elementelor nu este univocă şi nu are o influenţă substanţială asupra selectivităţii sorbţiei.

3. Uraniul se fixează cel mai bine pe Duolit A 101 D cu un randament de 97% la *p*H = 1 şi la un raport soluţie : răşină = 1:1. În această situaţie pe răşină se fixează 12% Nb, 33% Ti, 46% Zr, şi 14% Fe (aluminiul nu se fixează).

4. S-au făcut încercări pentru a aprecia condiţiile de epuizare totală a soluţiei în elemente dizolvate. Pe baza datelor experimentale obţinute la *p*H = 1 şi cu răşina Vionit AT-1 şi extrapolate, se apreciază că pentru a epuiza un volum de soluţie sînt necesare următoarele volume de răşină pe elemente: U — 1,0; Fe şi Al — 2,5; TR şi Ti — 3,0; Nb — 4,0; Zr — 5,0.

5. Pe baza datelor experimentale obţinute nu se întrevede aplicarea în condiţii economice avantajoase a răşinilor schimbătoare de ioni studiate pentru recuperarea elementelor utile menţionate din soluţii sulfurice de natura celei studiate.

Bibliografie

1. Arden, T. V., Extraction and Refining of the Rare Metals, Instit of Mining and Metalurg., London, 1957.
2. Sutton, S., J. Chem. Soc. S., 1949, p. 276. ..
3. Betts, A. E., Michels, J., J. Chem. Soc. S, 1949, p. 276.
4. Samuelson, O., Ion Exchange Separations in Analitical Chemistry. 1966.
5. Ripan, R., Chimia metalelor, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
6. Tătaru, S., Uraniul, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1968.
7. Edwards, R. I., Haines. A. K., Te Riele, W.A.M., The Theory and Practice of Ion Exchange, Soc. of Chem. Ind. Internat. Conf. 1976.

AUREL BÂLDEA
DAMIAN AXENTE
MIHAIL ABRUDEAN
DANIELA STROESCU

Obținerea acidului fosforic, fosfatului secundar de amoniu și a fosfatului primar de potasiu, marcați cu ^{18}O

D.C.661.634:621.039.8

The method for $H_3P^{18}O_4$, $(NH_4)_2HP^{18}O_4$ and $KH_2P^{18}O$ production and isotopic analysis is presented. Chemical and isotopic analyses reveal yields of 90% and 95% respectively for $(NH_4)_2HP^{18}O_4$ and $KH_2P^{18}O_4$, which are of interest for large-scale production of two labelled compounds.

Studii ecologice asupra îngrășămintelor fosfatice se realizează cu ajutorul fosfaților de amoniu, de potasiu, de calciu etc., marcați cu izotopul stabil ^{18}O [1]. Pot fi întreprinse astfel cercetări de durată mai mare, care sînt imposibile dacă se apelează la fosfați marcați cu fosfor radioactiv.

În această lucrare se prezintă metodele de obținere și de analiză izotopică a acidului fosforic, a fosfatului secundar de amoniu și a fosfatului primar de potasiu, marcate cu izotopul ^{18}O.

Acidul fosforic se obține pornind de la pentaclorură de fosfor și apă marcată cu ^{18}O [2, 3], avînd loc reacția:

$$PCl_5 + 4\,H_2{}^{18}O \rightarrow H_3P^{18}O_4 + 5\,HCl \qquad (1)$$

Pentru obținerea fosfatului secundar de amoniu și a fosfatului primar de potasiu, acidul fosforic $H_3P^{18}O_4$ se neutralizează cu amoniac, respectiv cu hidroxid de potasiu:

$$H_3P^{18}O_4 + 3\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_3P^{18}O_4 \qquad (2)$$

$$H_3P^{18}O_4 + K^{18}OH \rightarrow KH_2P^{18}O_4 + H_2{}^{18}O \qquad (3)$$

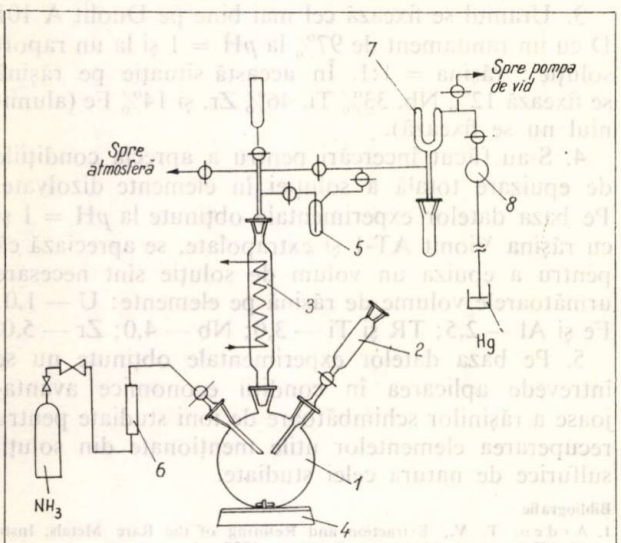


Fig. 1. Instalația pentru obținerea acidului fosforic, fosfatului secundar de amoniu și fosfatului primar de potasiu, marcate cu izotopul ^{18}O:
1 — balon de reacție; *2* — pîlnie picurătoare; *3* — refrigerent; *4* — agitator magnetic cu plită electrică; *5* — trapă; *6* — debitmetru; *7* — trapă; *8* — manometru cu mercur.

La o temperatură de peste 50°C, fosfatul terțiar de amoniu (3) elimină o moleculă de amoniac, trecînd în fosfat secundar [4]:

$$(NH_4)_3P^{18}O_4 \rightarrow NH_3 + (NH_4)_2HP^{18}O_4 \qquad (4)$$

Partea experimentală

Instalația (fig. 1) este confecționată din sticlă pyrex și este prevăzută cu robineți de vid. În balonul de reacție 1 cu capacitatea de 1 litru, se introduce o cantitate cunoscută de pentaclorură de fosfor p.a. anhidră. Manipularea pentaclorurii de fosfor se face în atmosferă uscată, pentru a limita impurificarea produșilor finali cu apă și deci, cu oxigen de concentrație izotopică naturală (0,204% ^{18}O).

Apa marcată cu izotopul ^{18}O se adaugă (în exces 20%) încet, din pîlnia picurătoare *2*, avînd grijă ca reacția foarte energică *1* să nu provoace urcarea amestecului lichid în balon pînă la nivelul refrigerentului *3*. În felul acesta se evită pierderile de apă marcată sub formă de vapori, deoarece în timpul adăugării de $H_2{}^{18}O$ instalația este deschisă spre atmosferă, pentru evacuarea acidului clorhidric. După terminarea reacției energice amestecul din balon se agită și se încălzește la fierbere timp de 20 min; pentru ca reacția 1 să fie completă, produsul intermediar $P^{18}OCl_3$ este convertit astfel:

$$P^{18}OCl_3 + 3\,H_2{}^{18}O \rightarrow H_3P^{18}O_4 + 3\,HCl \qquad (5)$$

Se închide instalația spre atmosferă, se circulă în refrigerent apă termostatată la 60°C, se răcește trapa [5] cu azot lichid sau cu zăpadă carbonică și se începe evacuarea amestecului de acid clorhidric și aer cu ajutorul unei pompe de vid preliminar. În trapa *5* are loc reținerea unei părți din excesul de apă ($H_2{}^{18}O$) împreună cu acidul clorhidric. În balonul de reacție se obține astfel acidul fosforic $H_3P^{18}O_4$, impurificat cu acid clorhidric; eliminarea acestuia se face prin distilare în vid.

Pentru obținerea fosfatului de amoniu marcat cu ^{18}O, se închide robinetul spre vid și se începe admiterea amoniacului în balonul de reacție, sub continua agitare a acidului fosforic. Debitul amoniacului este măsurat continuu cu ajutorul debitmetrului *6*. Pentru

a se evita formarea pirofosfatului de amoniu în timpul neutralizării, se răcește conținutul balonului. În același timp se introduce azot lichid în trapa *7*, pentru reținerea apei marcate ($H_2{}^{18}O$). După ce neutralizarea cu amoniac s-a terminat, se încălzește balonul de reacție și refrigerentul la 55—60°C sub vid (măsurat cu ajutorul manometrului cu mercur *8*), pînă cînd întreaga cantitate de $H_2{}^{18}O$ este adusă în trapa *7*. La această temperatură cea mai mare cantitate de fosfat terțiar de amoniu se transformă în fosfat secundar *4*. Acesta este impurificat cu clorură de amoniu, datorită acidului clorhidric din acidul fosforic. Fosfatul de amoniu $(NH_4)_2HP^{18}O_4$ cristalizează în balon, de unde este recuperat. Apa marcată ($H_2{}^{18}O$), impurificată cu NH_3, respectiv HCl, este recuperată cantitativ din cele două trape și se poate reutiliza. Fosfatul de amoniu este spălat de mai multe ori cu alcool metilic, pentru îndepărtarea clorurii de amoniu, solubilă în alcool (3%). Sarea astfel purificată se ține timp de 3 ore într-o etuvă de vid, la temperatura de 60°C, pentru realizarea conversiei totale a fosfatului terțiar la fosfatul secundar și eliminarea alcoolului metilic. Randamentul procesului este de 90%. Puritatea substanței a fost pusă în evidență cu ajutorul analizelor chimice și de difracție de raze X, iar concentrația izotopică prin spectrometrie de masă, după următoarea metodă [3]: 15—40 mg substanță se introduc într-o fiolă de sticlă de circa 10 cm^3, împreună cu 50 mg amestec 1:1 cianură mercurică și clorură mercurică. Fiola se videază, se închide în flacără și se ține în cuptor la temperatura de 400°C timp de 4 ore. Oxigenul din fosfat trece în bioxid de carbon, formîndu-se în același timp acid clorhidric, dician și azot. Acest amestec gazos este introdus într-o altă fiolă de sticlă de aceeași capacitate ca și prima, în care în prealabil s-au introdus 0,3—0,5 g amalgam de zinc, proaspăt preparat. Pentru această operație se folosește o linie de vid înalt. Fiola se închide la flacără și se ține în cuptor 2 ore la temperatura de 200°C, cînd are loc prinderea acidului clorhidric și a dicianului pe zinc; bioxidul de carbon $C^{18}O_2$ este admis într-un spectrometru de masă ATLAS M 86. Pentru calculul concentrației izotopice se utilizează picurile 44, 46, conform relației [5]:

$$\%^{18}O = \frac{[46]}{2[44] + [46]} \cdot 100 \qquad (6)$$

în care:

[44] este valoarea picului de masă 44, corespunzător speciei izotopice $^{12}C^{16}O^{16}O$, mm;

[46] — valoarea picului de masă 46, corespunzător speciei izotopice $^{12}C^{16}O^{18}O$, mm.

Relația (6) se utilizează pentru concentrații de ^{18}O pînă la 1—2%.

Pentru obținerea fosfatului primar de potasiu marcat cu ^{18}O, în acidul fosforic din balonul de reacție se adaugă treptat cantitatea stoichiometrică necesară de $K^{18}OH$ soluție în $H_2{}^{18}O$ de aceeași concentrație izotopică ca și acidul fosforic; balonul este răcit continuu.

După cristalizarea $KH_2P^{18}O_4$, se videază treptat balonul, se prinde $H_2{}^{18}O$ în trapa răcită cu azot lichid și apoi se recuperează. Randamentul procesului este de 95%. Analiza izotopică se face după metoda descrisă.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt prezentate datele obținute din analiza izotopică a celor doi fosfați sintetizați. În ambele cazuri s-a plecat de la $H_2{}^{18}O$ de concentrație 0,47% ^{18}O. Concentrația izotopică a celor doi fosfați este sub concentrația izotopică a apei de la care s-a plecat, în proporție de 1,5%, respectiv 2%, deoarece în cursul sintezei s-au produs diluări izotopice cu apa de concentrație izotopică naturală din atmosferă și din reactivii folosiți.

Randamentele bune permit utilizarea acestor metode pentru obținerea fosfatului de amoniu și de potasiu marcați cu izotopul ^{18}O.

Tabelul 1

Nr. crt.	% ^{18}O $(NH_4)_2HP\,{}^{18}O_4$	% ^{18}O $KH_2P\,{}^{18}O_4$
1	0,484	0,447
2	0,454	0,460
3	0,452	0,465
4	0,474	0,461
5	0,458	0,456
6	0,465	0,468

$X = 0{,}465 \pm 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ % ^{18}O; $X = 0{,}459 \pm 4{,}66 \cdot 10^{-3}$ % ^{18}O

Bibliografie

1. Schreiber, R. E. „Raport asupra producției și utilizării izotopilor carbonului, oxigenului, azotului și sulfului" LA.4759.MS, 1971, p. 11.
2. Anabar, M. Guttman, S. Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 3, 1959, p. 233.
3. Herber, R. H. Inorganic Isotopic Syntheses, W.A. Benjamin Inc, New York, 1962.
4. Pascal, P. „Nouveau Traité de Chimie Minérale", X, Masson et C-ie Edid. Paris, 1965.
5. Simon, H. Ranschenbach, P., Schmidt, H. L., Simon, H., Tykva, R., Wenzel, M. Messung von radioactiven und stabilen Isotopen II, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1974, p. 345.

ION CIOLAN

Ecuații pentru calculul presiunii de vapori. II

D.C. 536.423.15

An equation with 3 constants for the calculus of vapour pressures, which is verified for neopentane, ethylene and water is presented. When the critical parameters are not reliable, one more constant is introduced into the equation.

Calculul presiunii de vapori cu ecuațiile existente în prezent dă în general erori sub 1%, dacă parametrii lor au fost corect stabiliți în prealabil. Apariția continuă de noi ecuații poate fi explicată prin tendința de a reduce aceste erori și prin cea de a reduce numărul de parametri necesari.

Mai jos sînt descrise două asemenea încercări, ambele pornind de la ecuația Clausius-Clapeyron (1) din [1]:

$$\frac{d\ (\ln \pi)}{d(\ln \theta)} = \frac{\Delta H_v}{R \cdot T_c \cdot \Delta z \cdot \theta} = \alpha \qquad (1)$$

în care:

π,θ	reprezintă	presiunea și temperatura redusă;
ΔH_v	—	căldura de vaporizare;
R	—	constanta gazelor ideale;
T_c	—	temperatură critică;
Δz	—	variația coeficientului de compresibilitate prin vaporizare.

Notînd:

$$\varnothing = \frac{\Delta H_v}{R \cdot T_c \cdot \Delta z}$$

se obține relația:

$$\alpha = \frac{\varnothing}{\theta} \text{ sau } d\ln \pi = \frac{\varnothing}{\theta} \cdot d\ln \theta = \frac{\varnothing}{\theta^2}\, d\theta \qquad (2)$$

care prin integrare duce la o ecuație de calcul al presiunii de vapori.

Dată fiind [2] forma curbei $\varnothing_{(\theta)}$, în această lucrare s-au încercat două expresii pentru $\varnothing$, și anume:

$$\varnothing = a + b\theta + c\theta^2 \qquad (3)$$

$$\varnothing = (a + b\theta + c\theta^2)e^{H\theta} \qquad (4)$$

care duc, respectiv, la relațiile:

$$\ln \pi = A/\theta + B \cdot \ln\theta + C \cdot \theta + D \qquad (5)$$

în care:

$$A = -a \qquad B = b \qquad C = c$$

și:

$$\ln\pi = A \cdot I + \text{Exp}\ (H\theta) \cdot (B + C/\theta) + D \qquad (6)$$

în care:

$$A = a \cdot H + b \qquad B = c/H \qquad C = -a$$

Primei relații i s-a impus condiția $\pi = 1$; $\theta = 1$ și în speranța obținerii unei corecții a temperaturii critice folosite, temperatura redusă θ a fost înlocuită cu $K\theta$, rezultînd relația cu 4 constante:

$$\ln \pi = A\left(\frac{1}{K\theta} - 1\right) + B\ln(K\theta) + C(K\theta - 1) \qquad (7)$$

Cealaltă relație (6) cu 5 constante a fost folosită ca atare, cu notația:

$$I = \int \frac{e^{H\theta}}{\theta} \simeq \ln\theta + H\theta + \frac{(H\theta)^2}{4} + \frac{(H\theta)^3}{18} + \frac{(H\theta)^4}{96} \qquad (8)$$

Testarea relațiilor s-a făcut folosind datele din tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Fluid	Bibliografie	T_c, K	P_c, atm	Număr de observații	T_{min}, K/θ	T_{max}, $\theta_{max} \sim 1$
1	Neopentan	[3, 4]	433,75	31,545	56	343/0,79	433
2	Etilenă	[5, 6, 7]	282,35	49,7607	123	114/0,405	282,35
3	Apă	[8]	647,35	218,54	80	273,15/0,42	647,35

Tabelul 2

ECUAȚII CU 4 CONSTANTE

Nr. crt.	Fluid	Variabilă	A	B	C	K	Eroarea, % max.	Eroarea, % medie	α_K	α'_K
1	Neopentan	T	−19,746565	−31,453062	18,441537	0,9998895	0,0744	0,037	6,7352	−1,31
		1/T	18,42581	31,425435	−19,734487	1,00011	0,0745	0,037	—	—
2	Etilenă	T	−9,8419528	−10,479921	6,7423261	0,99971183	0,54	0,195	6,1053	−3,1
		1/T	6,742494	10,480133	−9,8420171	1,0002881	0,54	0,195	—	—
3	Apa	T	−12,28566	−12,230435	7,286393	0,999283	0,62	0,26	7,3452	−5,0133
		1/T	7,286201	12,230184	−12,285581	1,0007177	0,62	0,26	—	—
4	Etilenă 3 constante [1]*	T	34,121347	−58,207304	15,234923	—	7	1,8	6,384	2,7324
		1/T	−2,4015124	−1,9428918	−0,78152897	—	1,4	0,5	—	—

* Ecuația obținută prin integrare este: $\ln \pi = A.\ln \theta + B(\theta-1) + C(\theta^2-1)$.

Tabelul 3

ECUAȚIA CU 5 CONSTANTE

Nr. crt.	Fluid	Variabilă	A	B	C	D	H	Eroarea, % max.	Eroarea, % medie	α_K	α'_K
1	Neopentan	T	1,4993728	4,4689138	−5,0432444	0,56592029	0,0060936933	0,33	0,156	6,5791	−5,007
		$1/T$	−12,73868	−0,96105623	−6,2245705	7,2038043	0,0010809335	0,47	0,21	—	—
2	Etilenă	T	−10,471313	6737,46	−9,8430045	−6734,3348	0,001	0,54	0,195	6,1054	−3,1
		$1/T$	10,403195	−9806,932	6,7010381	9810,0238	0,001	0,54	0,194	—	—
3	Etilenă [1]*	T	48,395563	−75,343032	44,79194	K = 44,563588	−1,1036821	2,53	0,8	5,9181	−1,8
		$1/T$	−20,055224	27,691063	−18,99646	K = −30,560437	−0,59872457	1,5	0,465	—	—

* Ecuația obținută prin integrare este: $\ln \pi = A.I + B.\exp(H\theta)/H + C(H\theta - 1)\exp(H\theta)/H^2 + K$ în care: $A = a$; $B = b$; $C = c$.

Rezultatele obținute sînt condensate în tabelele 2 și 3.

Pentru etilenă, s-a mai testat și ecuația cu 3 constante folosită anterior [1], obținîndu-se rezultatele din tabelul 2 (nr. crt. 4); în tabelul 3 (nr. crt. 3) se găsesc parametrii pentru etilenă ai unei ecuații derivată din expresia $\alpha = (a + b\theta + c\theta)e^{H\theta}$. În ambele cazuri, performanțele sînt inferioare celor obținute cu ecuațiile din această lucrare.

Concluzii

Se constată că ecuația cu 5 constante nu dă rezultate mai bune decît cea cu 4 constante, care este deci suficientă pentru reprezentarea datelor folosite. De altfel, valorile mici obținute pentru constanta H transformă practic ecuația într-una cu 4 constante.

Temperaturile critice utilizate sînt corespunzătoare aplicării ecuației cu 4 constante, coeficientul de corecție rezultat prin regresie (X) fiind foarte aproape de 1.

Ca urmare, dacă se dispune de valori exacte pentru parametrii critici, ecuația cu 4 constante poate deveni o ecuație cu 3 constante:

$$\ln.\pi = A\left(\frac{1}{\theta} - 1\right) + B \ln \theta + C(\theta - 1) \qquad (9)$$

care, în principiu, mai necesită numai trei observații experimentale pentru determinarea parametrilor A, B, C, cu ajutorul cărora se pot calcula presiuni de vapori, cu o precizie suficientă, cel puțin pentru aplicații tehnologice.

Spre deosebire de ecuațiile testate anterior [1], cele prezentate în lucrare, nu dau rezultate mai bune dacă temperatura redusă se înlocuiește cu inversa ei.

În consecință, pentru calculul presiunilor de vapori ale lichidelor, în scopuri tehnologice, 3 parametri sînt suficienți, dacă sînt utilizați în mod corespunzător.

Bibliografie

1. Ciolan, I. Rev. Chim. **28**, nr. 7, 1977, p. 652.
2. Waring, W. I.E.C., 1954, p. 762.
3. Dawson, P. ș.a. J. Chem. Eng. Data **18**, nr. 1, 1973, p. 7.
4. Dawson, P. ș.a. J. Chem. Eng. Data **18**, nr. 1, 1973, p. 76.
5. Douslin/Harrison J. Ch. Tdcs. **8**, 1976, p. 301.
6. Michels/Wassenaar Physica **15**, nr. 3, 1950, p. 221.
7. Ishida-Bigeleisen IV. J. Ch. Phys **49** nr. 12, 1968, p. 5498.
8. *** Hütte Manualul inginerului; Ed. tehnică, București, 1949.

* * *

OCTAVIAN IORDACHE

Model polistochastic al electrodifuziunii

D.C. 532.72:001.57

The phenomena occurring when a particle existing in many differently charged ionic forms diffuses in an applied constant or alternating electric field are studied. The modelling method used is useful to characterize physical systems having many possible evolution types followed by the system in a random manner.

Procesele polistochastice descriu sistemele fizice care pot avea mai multe tipuri de evoluţie stochastică şi care trec de la un tip de evoluţie la altul după legi de schimbare stochastice. Fiecare tip de evoluţie este reprezentat printr-un proces stochastic *component,* iar legătura între componente se face prin procesul stochastic de *conexiune.*

Deplasarea unei particule (micelă, ion etc.) într-un mediu ionizat, cu schimbarea aleatoare a sarcinii, constituie un exemplu de proces polistochastic. În acest caz, evoluţia particulei încărcate cu o anumită sarcină constituie un proces component, iar procesul de schimbare a sarcinii realizează conexiunea stochastică.

În cele ce urmează se studiază fenomenele care au loc atunci cînd o astfel de particulă de sarcină variabilă difuzează într-un cîmp electric constant sau alternativ. Schimbările aleatoare ale sarcinii vor duce la o mişcare aleatoare a particulei datorită cîmpului electric. Această mişcare apare ca o difuziune suprapusă peste difuziunea simplă, care are loc şi în absenţa cîmpului electric.

Sistemele analizate de B a k [2, 3] pot fi, modelate polistochastic. Un exemplu îl constituie reacţia:

$$[Fe(C_2O_4)(H_2O)_4]^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + 2H_2O$$

care se desfăşoară în exces de oxalat de sodiu.

Ca exemple pot servi şi electrozii redox descrişi de V e t t e r [1]. De altfel, modelele cinetice ale reacţiilor redox au elemente comune cu modelele polistochastice dezvoltate în continuare. O schimbare a semnului speciei moleculare se întîlneşte la electrodul Cr^{3+}/CrO_4^{2-}. La cei mai mulţi electrozi redox se schimbă doar valoarea sarcinii electrice a ionilor implicaţi.

Cu aceleaşi modele poate fi studiată deplasarea în cîmp electric a unor particule coloidale aflate într-un mediu care conţine ioni ce se pot adsorbi specific. În acest caz, viteza particulelor este determinată de numărul de ioni adsorbiţi.

În cele ce urmează se prezintă un model polistochastic care să permită caracterizarea fenomenelor prezentate. Se consideră că procesele componente sînt procese Markov difuzionale, iar procesul de conexiune este poissonian.

Model polistochastic

Fie $u_i(x, t)$ $i = 1, \ldots, n$ densitatea de probabilitate ca o particulă de tipul i să se găsească în poziţia x la momentul t. Fie p_{ij} probabilitatea trecerii de la procesul i la procesul j în intervalul de timp Δt, α_j probabilitatea unui salt Δx_j spre dreapta şi p_j probabilitatea unui salt Δx_j spre stînga pentru procesul component j.

Cu aceste notaţii se obţin următoarele relaţii funcţionale:

$$u_i(x, t + \Delta t) = \sum_{j=1}^{n} p_{ji}[\alpha_j u_j(x - \Delta x_j, t) + p_j u_j(x + \Delta x_j, t)] \qquad l \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{1}$$

Deoarece se ia în considerare un sistem complet de evenimente:

$$\sum_{i=1}^{n} p_{ij} = 1 \qquad 1 \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{2}$$

de aici rezultă că:

$$p_{ii} = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} p_{ij} \qquad 1 \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{3}$$

Se folosesc şi dezvoltările în serie:

$$u_j(x \pm \Delta x_j, t) = u_j(x, t) \pm \Delta x_j \frac{\Delta u_j(x, t)}{\Delta x_j} + \frac{\Delta x_j^2}{2} \frac{\Delta^2 u_j(x, t)}{\Delta x_j^2} + \ldots \tag{4}$$

În continuare se face ipoteza că procesul de conexiune este poissonian, ceea ce revine la a considera:

$$p_{ij} = a_{ij} \Delta t \tag{5}$$

Procesul de conexiune între componente este discontinuu (adică pentru un interval de timp mic Δt, probabilitatea ca să nu aibă loc nici o schimbare depăşeşte probabilitatea unei schimbări de stare) şi poissonian, dacă a_{ij} sînt constante.

Din relațiile (1—5) se obține prin trecere la limită, cînd $\Delta t \to 0$, sistemul:

$$\frac{\partial u_i(x,t)}{\partial t} = -v_i \frac{\partial u_i(x,t)}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 u_i(x,t)}{\partial x^2} - \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} a_{ij}\right) u_i(x,t) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} a_{ji} u_j(x,t) \quad 1 \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{6}$$

În (6) s-au folosit notațiile:

$$v_i = \lim_{\Delta t \to 0} (\alpha_i - \beta_i) \frac{\Delta x_i}{\Delta t} \qquad 1 \leqslant i \leqslant n \tag{7}$$

$$D_i = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta x_i^2}{2\Delta t} \qquad 1 \leqslant i \leqslant n \tag{8}$$

precum și relația:

$$\alpha_i + \beta_i = 1 \qquad 1 \leqslant i \leqslant n \tag{9}$$

Mărimea v_i poate fi interpretată drept viteza particulei ce evoluează conform procesului i, iar D_i drept coeficientul de difuziune corespunzător. Relația (8) este o consecință a faptului că deplasările particulelor se fac fie spre dreapta, fie spre stînga.

Cazuri particulare

Să luăm în considerare cazul în care particula care se transferă are doar două stări semnificative, iar speciile ionice ce asigură neutralitatea se află în exces. Se consideră, de asemenea, cîmpul electric exterior constant, ceea ce revine la a considera vitezele de deplasare constante.
În acest caz, modelul (6) devine:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + D_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - a_{12}u_1 + a_{21}u_2 \tag{10}$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = -v_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} + D_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - a_{21}u_2 + a_{12}u_1 \tag{11}$$

Dacă se studiază mărimea $u = u_1 + u_2$ care dă densitatea de probabilitate a particulei indiferent de starea în care se găsește, din (20) și (21), prin eliminare, însoțită de neglijarea termenilor ce cuprind derivate de ordine superioare se obține modelul:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{(D_1 a_{21} + D_2 a_{12} - v_1 v_2)}{(a_{12} + a_{21})} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{(v_1 a_{21} + v_2 a_{12})}{(a_{12} + a_{21})} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{(a_{12} + a_{21})} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{(v_1 + v_2)}{(a_{12} + a_{21})} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \tag{12}$$

Cu schimbarea de variabilă:

$$y = x - \frac{a_{12}v_2 + a_{21}v_1}{a_{12} + a_{21}} t \tag{13}$$

modelul (12) devine:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{1}{(a_{12} + a_{21})} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{(v_1 - v_2)(a_{12} - a_{11})}{2(a_{12} + a_{21})^2} \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t} \tag{14}$$

unde s-a folosit notația:

$$D = \frac{a_{21}D_1 + a_{12}D_2}{a_{12} + a_{21}} + \frac{(v_1 - v_2)^2 a_{12}a_{21}}{(a_{12} + a_{21})^3} \tag{15}$$

Se observă că modelul polistochastic (14) tinde să ia forma modelului clasic de difuziune datorat lui Fick:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \tag{16}$$

în cazul în care suma $a_{12} + a_{21}$ ia valori foarte mari. Această aproximație este valabilă dacă frecvența trecerii de la un tip de specie ionică la celălalt este foarte mare, dar de ordinul de mărime al pătratului vitezei. Coeficientul de difuziune D obținut prin identificare din relațiile (14) și (16) exprimă atît efectul difuzivității proprii speciilor de tip 1 și 2, cît și efectul deplasării în cîmp electric cu vitezele v_1 și v_2.

Se observă că atunci cînd cele două specii *1* și *2* au difuzivități comparabile $D_1 = D_2$, frecvențe de schimbare a timpului comparabile $a_{12} = a_{21} = a$ și sarcini electrice egale și de semn contrar, deci $v_1 = -v_2 = v$, din (15) se obține:

$$D = D_1 + \frac{v^2}{2a} \tag{17}$$

Această relație, care arată că partea din coeficientul global de difuziune datorată cîmpului electric este de tipul $v^2/2a$, permite să se observe că electrodifuziunea este cu atît mai intensă cu cît mobilitățile celor două specii sînt mai mari, iar trecerea de la o specie la alta mai puțin probabilă.

Pentru calculele practice se pot folosi soluțiile ecuației (16), în care se înlocuiesc y și D, conform relațiilor (13) și (15).

Astfel, cu condiția inițială:

$$u(y, 0) = \delta(y) \tag{18}$$

unde $\delta(y)$ este funcția lui Dirac (care corespunde introducerii particulelor ionizate sub forma unui impuls în poziția y la momentul inițial $t = 0$) se obține soluția:

$$u(y,t) = \frac{\exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{4\pi D t}} \tag{19}$$

Pentru sistemul constituit din electrodul CrO_4^{2-}/Cr^{3+} [1], la care într-un cîmp electric cu intensitatea de 10V/cm vitezele ionilor sînt de ordinul a 10^{-2} cm/s, iar parametrul a asimilat cu constanta vitezei de reacție este de ordinul $a = 10\ s^{-1}$, rezultă o contribuție electrică de ordinul $10^{-5} — 10^{-6}\ cm^2/s$.

Așadar, în condiții ușor realizabile practic, cîmpul electric asigură o dublare a coeficientului de difuziune.

Cîmp electric variabil

Schimbarea necontenită a sarcinii particulei duce la apariția unui cîmp electric variabil propriu. În cele ce urmează se studiază care sînt efectele interacțiunii cîmpului electric propriu cu unul exterior.

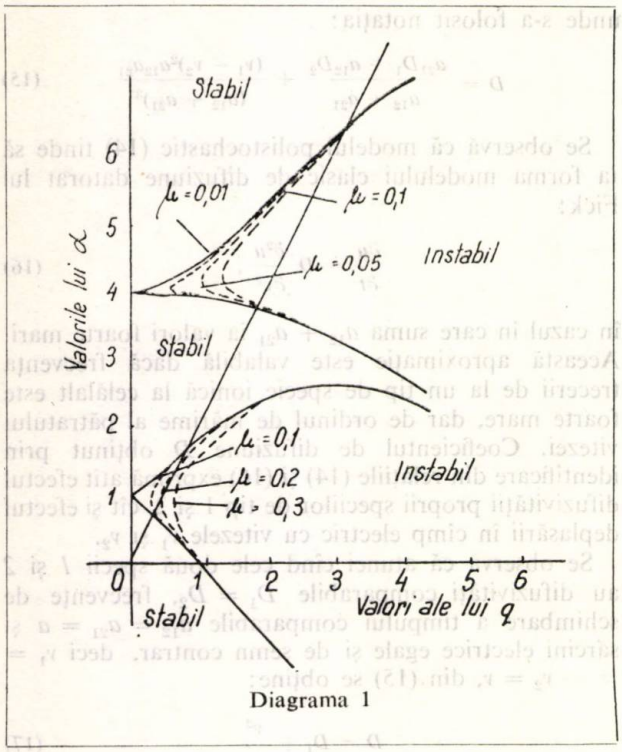


Diagrama 1

Se consideră, pentru început, cazul cîmpului electric alternativ uşor realizabil din punct de vedere practic.

În plus, se neglijează difuzivitatea particulelor prin comparaţie cu migrarea în cîmp electric.

Modelul matematic (10) (11) devine:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = - v_0 \sin \omega t \frac{\partial u_1}{\partial x} - a u_1 + a u_2 \qquad (20)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = + v_0 \sin \omega t \frac{\partial u_2}{\partial x} - a u_2 + a u_1 \qquad (21)$$

de unde rezultă pentru suma $u = u_1 + u_2$:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - v_0^2 \sin^2 \omega t \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \qquad (22)$$

Aici v_0 este viteza maximă, iar ω — frecvenţa cîmpului electric alternativ. Se aplică metoda separării variabilelor:

$$u(x, t) = X(x)\, T(t) \qquad (23)$$

Prin înlocuire în (22), se obţin ecuaţiile diferenţiale:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = - \lambda^2 X(x) \qquad (24)$$

$$\frac{d^2 T(t)}{dt^2} + \frac{\lambda^2 v_0^2}{2} (1 - \cos^2 \omega t)\, T(t) + 2a \frac{dT(t)}{dt} = 0 \qquad (25)$$

Ecuaţia (25) este cunoscută sub numele de ecuaţia lui Mathieu [5]. Scrisă sub forma:

$$\frac{d^2 T(z)}{dz^2} + (\alpha - 2q \cos 2z)\, T(z) + 2\varkappa \frac{dT(z)}{dz} = 0 \qquad (26)$$

a fost studiată [5] cu ajutorul diagramei 1, trasată în coordonate (α, q). Această diagramă indică domeniile de stabilitate, instabilitate, precum şi curbele de parametru μ constant.

Soluţiile ecuaţiei (26) sînt instabile dacă punctul figurativ (α, q) se află în domeniul de instabilitate şi dacă valoarea parametrului μ corespunzătoare acestui punct este mai mare decît parametrul $\varkappa$ din ecuaţie. Din comparaţia relaţiilor (25) şi (26) rezultă că:

$$\alpha = 2q = \frac{\lambda^2 v_0^2}{2\omega^2} \qquad (27)$$

$$2\varkappa = \frac{2a}{\omega}$$

Comportarea soluţiilor ecuaţiei (25) poate fi precizată cu ajutorul dreptei $\alpha = 2q$.

Din diagrama 1 rezultă că:

— Există intervale de instabilitate care pe măsură ce α este mai mare devin din ce în ce mai înguste.

— Pentru primul interval de instabilitate, întrucît este necesar ca $\frac{a}{\omega} < \mu$, iar din diagramă se citeşte $\mu \approx 0{,}25$, rezultă $\omega > 4a$. Pentru exemplul deja folosit în lucrare rezultă că instabilitatea se atinge la o valoare apropiată de 40 s^{-1}.

Concluzii

Modelul polistochastic dezvoltat în această lucrare indică posibilitatea utilizării cîmpului electric pentru intensificarea operaţiilor de transfer. Pentru calculul şi proiectarea unor utilaje în care se desfăşoară fenomene de electrodifuziune pot fi folosite fie modelul polistochastic (12), fie aproximaţia reprezentată de modelul difuzional a lui Fick (16), în care coeficientul de difuziune D se calculează cu relaţia (15).

Diagrama 1 permite stabilirea regimului de funcţionare a unor utilaje în care au loc fenomene de electrodifuziune. Aceste fenomene sînt întîlnite în practică la separatoarele şi analizoarele electroforetice şi electroosmotice, la acoperirea metalelor (cauciucare, vopsire, depuneri galvanice), la uscătoarele electrice etc.

Bibliografie

1. Vetter, I. K. Electrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin, 1961.
2. Bak, T. A. Trans. Farad. Soc. 55, 1959, p. 1 109.
3. Bak, T. A. Contributions to the Theory of chemical Kinetics, Munksgaard, Copenhagen, 1959.
4. Iosifescu, M., Tăutu, P. Stochastic processes and applications in biology and medicine, I, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
5. Mc Lachlan, N. W. Theory and Application of Mathieu Function, Oxford, 1947, p. 103.

LEONARD BADEA

Optimizarea bilanțului de materiale al unei scheme complexe cu scop multiplu

D.C. 681.142—52:66.012

The object of this paper is the description of a model for the optimization of the material balance of a multipurpose flow sheet, when the distribution in time of the respective purposes is known.
The constraints are linear and represent the material balance of the singlepurpose stages and the conditions of the capacities of the multipurpose stages.
The objective function is nonlinear and represents the maximum benefit obtainable from the respective process of the minimum manufacturing costs of the process.

În general, determinarea bilanțului de materiale al unei scheme tehnologice se face pe baza unor valori constante privind calitatea și cantitatea materiilor prime disponibile sau a produselor finite necesare pentru întreaga perioadă de funcționare a instalației respective.

În majoritatea cazurilor, calitatea și cantitatea materiilor prime și a produselor finite se schimbă în timp rezultînd fie nerealizarea cantităților de produse finite necesare datorită subdimensionării instalației respective, fie funcționarea ineficientă a instalației datorită supradimensionării acesteia.

Pentru evitarea acestor neajunsuri sînt necesare instalații flexibile capabile să funcționeze în condiții optime pe perioade lungi de timp în condițiile mai multor variante de lucru.

Schemele tehnologice ale instalațiilor flexibile pot fi considerate „scheme cu scop multiplu", sau dacă acestea sînt constituite din stadii interdependente „scheme complexe cu scop multiplu", considerînd că o astfel de schemă realizează consecutiv scopurile mai multor scheme cu scop unic.

În această lucrare se descrie un model matematic pentru optimizarea bilanțului de materiale al unei scheme complexe cu scop multiplu care poate fi aplicat atunci cînd se cunoaște distribuția în timp a scopurilor pentru perioada analizată.

În cazul general schema complexă cu scop multiplu este constituită din stadii cu scop multiplu interdependente, fiecare stadiu putînd realiza toate scopurile schemei (fig. 1).

Pentru fiecare scop stadiul poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exterior, fluxuri recirculate și fluxuri rezultate din celelalte stadii ale schemei.

Din fiecare stadiu pot rezulta fluxuri de materiale care sînt distribuite în exterior, fluxuri care sînt recirculate și fluxuri care alimentează celelalte stadii.

Fluxurile de materiale care urmează a fi distribuite la alimentarea stadiilor sau în exterior, pe baza criteriului de optimizare considerat, sînt constituite fiecare dintr-un singur component. Celelalte fluxuri de materiale sînt constituite din amestecuri de componenți.

În condițiile întîlnite în pratică schemele complexe cu scop multiplu sînt constituite din stadii cu scop multiplu care realizează unele din scopurile schemei și din stadii cu scop unic.

Modelul matematic descris în această lucrare constituie o dezvoltare a unui model pentru determinarea bilanțului de materiale al unei scheme complexe cu scop multiplu [1] și a unui model pentru optimizarea bilanțului de materiale al unei scheme complexe (cu scop unic) prin programare neliniară [2].

Criteriul de optimizare este maximizarea beneficiului care poate fi obținut cu ajutorul procesului reprezentat prin schemă sau minimizarea cheltuielilor de fabricație ale procesului respectiv.

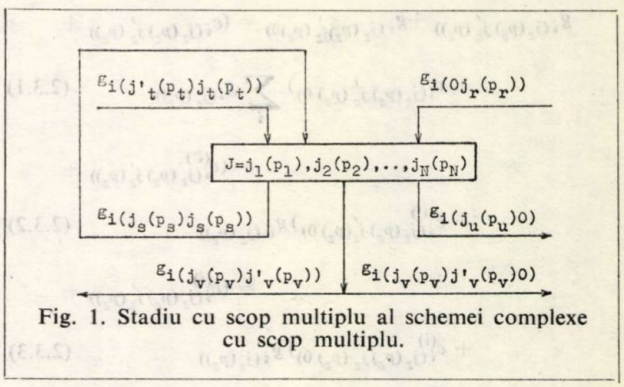


Fig. 1. Stadiu cu scop multiplu al schemei complexe cu scop multiplu.

Corespunzător criteriului de optimizare considerat funcţia obiectiv este:

$$f_b(\text{opt})(1,2,\cdots p)=\max\Bigg[\sum_i\sum_{j_u=1}^{N}\sum_{p_u=1}^{p}v_{gi\,(j_u\,(p_u)\,0)}\,g_{i\,(j_u\,(p_u)\,0)}+$$

$$+\sum_i\sum_{j_v=1}^{N}\sum_{\substack{j'_v=1\\ j'_v\neq j_v}}^{N}\sum_{p_v=1}^{p}v_{gi\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v)\,0)}\,g_{i\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v)\,0)}-$$

$$-\sum_{J=1}^{N'}v'_{Sg_i^0(J)}\sum_i g^0_{i(J)}\left(\sum_i g_{i(J)}\Big/\sum_i g^0_{i(J)}\right)^{a_J}-$$

$$-\sum_{j_v=1}^{N}\sum_{j'_v=1}^{j_v-1}\sum_{p_v=1}^{p}v'_{Sgi\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v))}\,g_{i\,(j_v(p_v)\,j'_v(p_v))}-$$

$$-\sum_i\sum_{j_r=1}^{N}\sum_{p_r=1}^{p}v_{gi\,(0j_r\,(p_r))}\,g_{i\,(0j_r\,(p_r))}\Bigg] \qquad (1.1)$$

$i=A,B,\cdots,W\quad J=1,2,\cdots,N'\quad j_r,j_u,j_v,j'_v=1,2\cdots,N$

$p_r,p_u,p_v=1,2,\cdots,\quad p=A,B,\cdots,P$

sau

$$f'_c\,(opt)\,(1,2,\cdots,p)=$$

$$=\min\Bigg[\sum_{J=1}^{N'}v'_{Sg_i^0(J)}\sum_i g^0_{i(J)}\left(\sum_i g_{i(J)}\Big/\sum_i g^0_{i(J)}\right)^{a_J}+$$

$$+\sum_{j_v=1}^{N}\sum_{j'_v=1}^{j_v-1}\sum_{p_v=1}^{p}v'_{Sgi\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v))}\,g_{i\,(j_v(p_v)\,j'_v(p_v))}+$$

$$+\sum_i\sum_{j_r=1}^{N}\sum_{p_r=1}^{p}v_{gi\,(0j_r\,(p_r))}\,g_{i\,(0j_r\,(p_r))}\Bigg] \qquad (1.2)$$

$i=A,B,\cdots,W\quad J=1,2\cdots,N'\quad j_r,j_u,j_v,j'_v=1,2,\cdots,N$

$p_r,p_u,p_v=1,2,\cdots,p=A,B,\cdots,P$

Restricţiile modelului sînt:

$$g_{i(j_z\,(p_z))}=g_{i\,(0j_z\,(p_z))}+\sum_{j'_z=1}^{N}g_{i\,(j'_z\,(p_z)\,j_z\,(p_z))} \qquad (2.1)$$

$$g_{i\,(j_z\,(p_z)\,j_z\,(p_z))}=c_{i\,(j_z\,(p_z)\,j_z\,(p_z))}\sum_i g_{i\,(j_z(p_z))} \qquad (2.2.1)$$

$$=c^{(i')}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j_z\,(p_z))}\,g_{i'\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.2.2)$$

$$=c^{(i)}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j_z\,(p_z))}\,g_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.2.3)$$

$$g_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z))}+g_{i\,(j_z\,(p_z)j'_z\,(p_z)0)}=(c_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z))}+$$

$$+c_{i(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z)\,0)})\sum_i g_{i(j_z\,(p_z))} \qquad (2.3.1)$$

$$=(c^{(i')}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z))}+$$

$$+c^{(i')}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z(p_z)\,0)})\,g_{i'\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.3.2)$$

$$=(c^{(i)}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z))}+$$

$$+c^{(i)}_{i\,(j_z\,(p_z)\,j'_z\,(p_z)\,0)})\,g_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.3.3)$$

$$g_{i\,(j_z\,(p_z)\,0)}=c_{i\,(j_z\,(p_z)\,0)}\sum_i g_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.4.1)$$

$$=c^{(i')}_{i\,(j_z\,(p_z)\,0))}\,g_{i'\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.4.2)$$

$$=c^{(i)}_{i\,(j_z\,(p_z)\,0)}\,g_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.4.3)$$

$$g_{i\,(j_z\,(p_z))}=h_{i\,(j_z\,(p_z))}\sum_i g_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.5.1)$$

$$=g_{i\,(0j_z\,(p_z))}/h^{(i)}_{i\,(j_z\,(p_z))} \qquad (2.5.2)$$

$$g_{i\,(0j_z\,(p_z))}\leqslant \text{const.} \qquad (2.6)$$

$$g_{i\,(j_z\,(p_z)\,0)}\geqslant \text{const.} \qquad (2.7)$$

$$\sum_i g_{i\,(J)}/t\,(J)\,d\,(J)\geqslant\sum_i g_{i\,(j_w\,(p_w))}/t(p_w)d\,(j_w\,(p_w)) \qquad (2.8)$$

$i=A,B,\cdots,W\ J=1,2,\cdots,N'\ j_z,j_w,j'_z=1,2,\cdots,N$

$p_z,p_w=1,2\cdots,\ p=A,B,\cdots,\ P\ i'=A$ sau B sau $\cdots$ ... sau W

unde:

$f_b(\text{opt})\,(1,2,\cdots,p)$ este beneficiul maxim care poate fi obţinut cu ajutorul procesului reprezentat prin schema cu scop multiplu care realizează scopurile $1,2,\cdots,p$;

$g_{i(j_u\,(p_u)\,0)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j_u, corespunzător scopului p_u, şi este distribuită în exterior;

$g_{i\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v))}$, $g_{i\,(j_v(p_v)j'_v\,(p_v)\,0)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j_v, corespunzător scopului p_v şi alimentează stadiul j'_v, respectiv este distribuită în exterior deşi poate alimenta stadiul j'_v;

$g_{i\,(0j_r\,(p_r))}$ — cantitatea componentului i care alimentează stadiul j_r, corespunzător scopului p_r şi provine din exterior;

$\sum_i g_{i(J)}=\sum_i g_{i\,(j_1\,(p_1),\,j_2\,(p_2),\ldots,\,j_N\,(p_N))}$ — cantitatea totală a componenţilor i care alimentează stadiul cu scop multiplu J care realizează scopurile $p_1,p_2,\cdots,p_N$ ale stadiilor cu scop unic, respectiv $j_1,j_2,\cdots,j_N$ (capacitatea stadiului cu scop multiplu J);

$\sum_i g^0_{i(J)}=\sum_i g^0_{i\,(j_1\,(p_1),\,j_2\,(p_2),\ldots,\,j_N\,(p_N))}$ — capacitatea de referinţă a stadiului cu scop multiplu J;

$v_{gi\,(0j_r\,(p_r))}$, $v_{gi\,(j_u\,(p_u)\,0)}$, $v_{gi\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v)\,0)}$ — preţul de vînzare a unităţii de cantitate $g_{i(0j_r\,(p_r))}$, respectiv $g_{i\,(j_u\,(p_u)\,0)}$ şi $g_{i\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v)\,0)}$;

$v'_{Sg_i^0\,(J)}$ — cheltuielile de operare în stadiul cu scop multiplu J pe unitatea de cantitate $\sum_i g^0_{i\,(J)}$;

$v_{Sgi\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v))}$ — cheltuielile suplimentare pentru recirculareа unităţii de cantitate $g_{i\,(j_v\,(p_v)\,j'_v\,(p_v))}$;

a_J — coeficientul de ridicare la scară a capacităţii stadiului cu scop multiplu J;

$f'_c(\text{opt})\,(1,2,\cdots,p)$ — suma cheltuielilor de fabricaţie minime ale procesului reprezentat prin schema cu scop multiplu care realizează scopurile $1,2,\cdots,p$;

$g_{i(j_z\,(p_z))}$ — cantitatea componentului i care alimentează stadiul j_z, corespunzător scopului p_z;

$\sum_i g_{i\,(j_z\,(p_z))}$ — cantitatea totală a componenţilor i care alimentează stadiul j_z, corespunzător scopului p_z (capacitatea stadiului j_z, corespunzător scopului p_z);

$g_{i\,(j_z(p_z)\,j_z\,(p_z))}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j_z, corespunzător scopului p_z şi este recirculată;

$c_{i(j_z(p_z)j_z(p_z))}$, $c^{(i')}_{i(j_z(p_z)j_z(p_z))}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j_z, corespunzător scopului p_z, la o trecere, a cantității totale a componenților i, respectiv a cantității componentului i', care alimentează stadiul, în cantitatea componentului i care este recirculată;

$c_{i(j_z(p_z)j'_z(p_z))}$, $c^{(i')}_{i(j_z(p_z)j'_z(p_z))}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j_z, corespunzător scopului p_z, la o trecere, a cantității totale a componenților i, respectiv a cantității componentului i', care alimentează stadiul, în cantitatea componentului i care alimentează stadiul j'_z;

$c_{i(j_z(p_z)j'_z(p_z)0)}$, $c^{(i')}_{i(j_z(p_z)j'_z(p_z)0)}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j_z, corespunzător scopului p_z, la o trecere, a cantității totale a componenților i, respectiv a cantității componentului i', care alimentează stadiul, în cantitatea componentului i care este distribuită în exterior deși poate alimenta stadiul j'_z;

$c_{i(j_z(p_z)0)}$, $c^{(i')}_{i(j_z(p_z)0)}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j_z, corespunzător scopului p_z, la o trecere, a cantității totale a componenților i, respectiv a cantității componentului i', care alimentează stadiul în cantitatea componentului i care este distribuită în exterior;

$c^{(i)}_{i(j_z(p_z)j_z(p_z))}$, $c^{(i)}_{i(j_z(p_z)j'_z(p_z))}$, $c^{(i)}_{i(j_z(p_z)j_z(p_z)0)}$, $c^{(i)}_{i(j_z(p_z)0)}$ — fracția de separare în stadiul j_z, corespunzător scopului p_z, la o trecere, a cantității componentului i care alimentează stadiul, în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează stadiul j'_z, care este distribuită în exterior deși poate alimenta stadiul j'_z și care este distribuită în exterior;

$h_{i(j_z(p_z))}$ — raportul dintre cantitatea componentului i și cantitatea totală a componenților i care alimentează stadiul j_z, corespunzător scopului p_z;

$h^{(i)}_{i(j_z(p_z))}$ — raportul dintre cantitatea componentului i provenită din exterior și cantitatea componentului i care alimentează stadiul j_z, corespunzător scopului p_z;

$t(J) = t(p_1) + t(p_2) + \cdots + t(p_N)$ — durata de funcționare a stadiului cu scop multiplu J care realizează scopurile $p_1, p_2, \cdots, p_N$ ale stadiilor cu scop unic respective $j_1, j_2, \cdots, j_N$;

$t(p_w)$ — durata de funcționare a stadiului j_w, corespunzător scopului p_w;

$d(J)$ — densitatea amestecului de componenți care alimentează stadiul cu scop multiplu J;

$d(j_w(p_w))$ — densitatea amestecului de componenți care alimentează stadiul j_w, corespunzător scopului p_w.

Restricțiile (2.1)—(2.7) exprimă bilanțul de materiale al schemelor cu scop unic $p_w = 1,2,\ldots, p = A,B,\ldots P$.

Restricțiile (2.8) exprimă condiția ca valoarea capacității volumice pe unitatea de timp a stadiului cu scop multiplu să fie mai mare sau cel puțin egală cu cea mai mare valoare a capacității volumice pe unitatea de timp a stadiului cu scop unic al cărui scop este realizat de către stadiul cu scop multiplu. Această restricție nu conduce la soluția $\sum_i g_{i(J)} = +\infty$ deoarece această variabilă este cuprinsă în funcția obiectiv (1.1) cu semn negativ, respectiv în funcția obiectiv (1.2) cu semn pozitiv. Datorită acestui fapt valoarea variabilei $\sum_i g_{i(J)}$ va verifica restricția (2.8) dar în același timp va avea cea mai mică valoare care optimizează funcția obiectiv (1.1) sau (1.2).

Restricțiile (2.6) și (2.7) exprimă limitarea maximă a cantității componentului i care provine din exterior (materie primă proaspătă) respectiv limitarea minimă a cantității componentului i care este distribuită în exterior (produs finit). Ele pot fi transformate în egalități dar prin aceasta se reduc posibilitățile de obținere a soluției optime.

Exemplu. O instalație pentru obținerea produsului principal E poate realiza consecutiv trei variante ale unui proces tehnologic care corespund alimentării acesteia cu trei materii prime diferite (A,C,D). Din instalație rezultă și produsele secundare J (varianta 1), K (varianta 2) și L (varianta 3).

În figura 2 sînt reprezentate schemele cu scop unic corespunzător variantelor procesului tehnologic (scopurilor) A,C,D, denumite după materia primă utilizată.

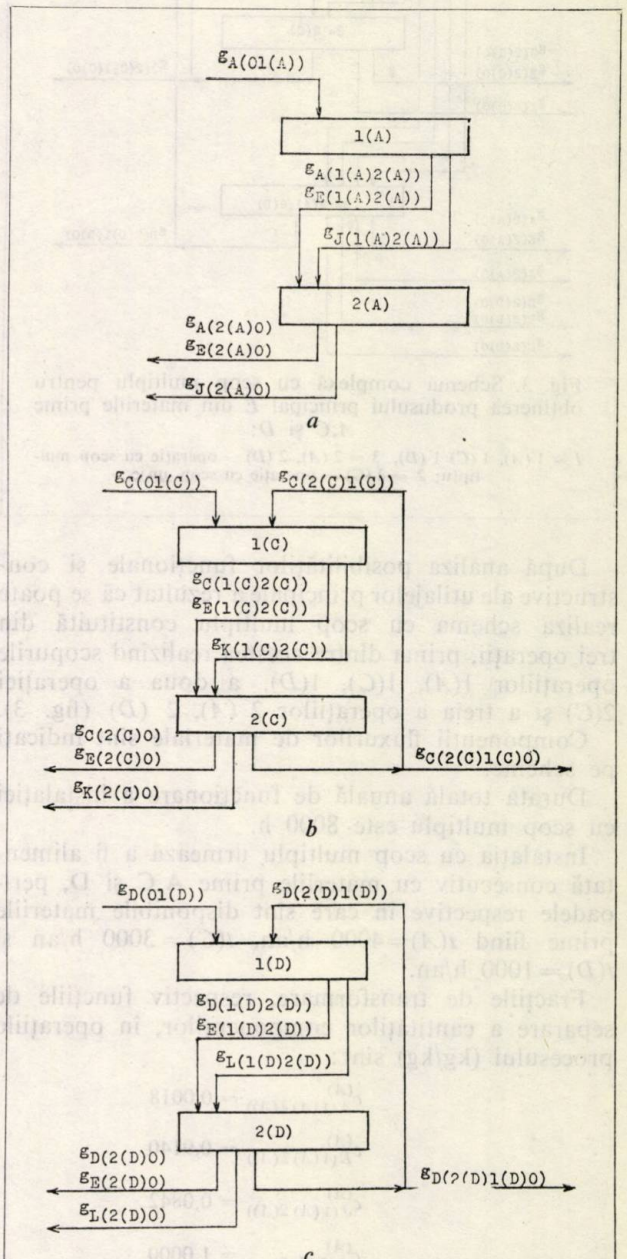


Fig. 2. Scheme cu scop unic reprezentînd variante ale procesului tehnologic pentru obținerea produsului principal E din materiile prime A (*a*), C (*b*) și D (*c*). $1(A)$, $1(C)$, $1(D)$ — operație de transformare; $2(A)$, $2(C)$, $2(D)$ — operație de separare.

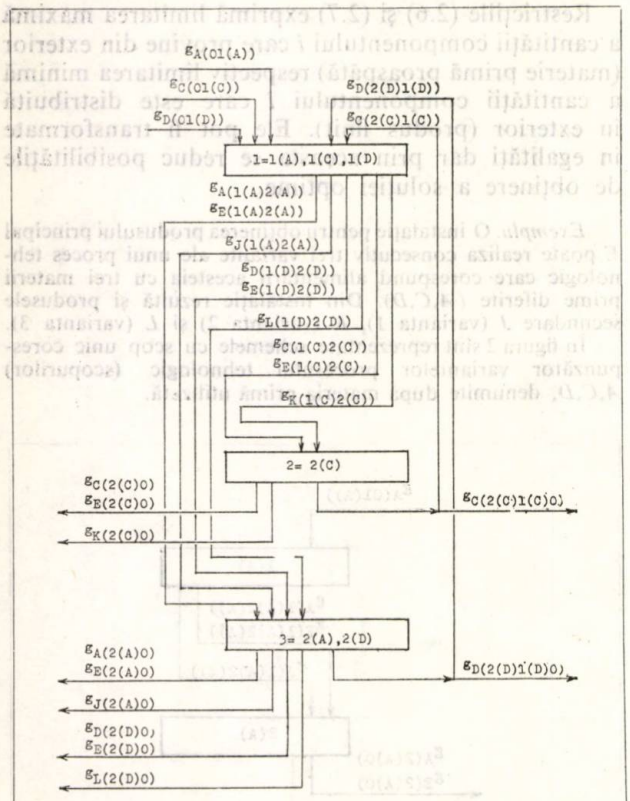


Fig. 3. Schemă complexă cu scop multiplu pentru obținerea produsului principal E din materiile prime A,C și D:

$1 = 1\,(A),\ 1\,(C)\ 1\,(D),\ 3 = 2\,(A),\ 2\,(D)$ — operație cu scop multiplu; $2 = 2\,(C)$ — operație cu scop unic.

După analiza posibilităților funcționale și constructive ale utilajelor principale a rezultat că se poate realiza schema cu scop multiplu constituită din trei operații, prima dintre acestea realizînd scopurile operațiilor $1(A)$, $1(C)$, $1(D)$, a doua a operației $2(C)$ și a treia a operațiilor $2\,(A)$, $2\,(D)$ (fig. 3).

Componenții fluxurilor de materiale sînt indicați pe scheme.

Durata totală anuală de funcționare a instalației cu scop multiplu este 8000 h.

Instalația cu scop multiplu urmează a fi alimentată consecutiv cu materiile prime A,C și D, perioadele respective în care sînt disponibile materiile prime fiind $t(A)=4000$ h/an, $t(C)=3000$ h/an și $t(D)=1000$ h/an.

Fracțiile de transformare, respectiv funcțiile de separare a cantităților componenților, în operațiile procesului (kg/kg) sînt:

$$c^{(A)}_{A(1(A)2(A))} = 0{,}0018$$

$$c^{(A)}_{E(1(A)2(A))} = 0{,}9140$$

$$c^{(A)}_{J(1(A)2(A))} = 0{,}0842$$

$$c^{(A)}_{A(2(A)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(E)}_{E(2(A)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(J)}_{J(2(A)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(C)}_{C(1(C)2(C))} = 0{,}1512$$

$$c^{(C)}_{E(1(C)2(C))} = 0{,}7700$$

$$c^{(C)}_{K(1(C)2(C))} = 0{,}0788$$

$$c^{(C)}_{C(2(C)1(C))} + c^{(C)}_{C(2(C)1(C)0)} = 0{,}9900$$

$$c^{(C)}_{C(2(C)0)} = 0{,}0100$$

$$c^{(E)}_{E(2(C)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(K)}_{K(2(C)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(D)}_{D(1(D)2(D))} = 0{,}0514$$

$$c^{(D)}_{E(1(D)2(D))} = 0{,}8600$$

$$c^{(D)}_{L(1(D)2(D))} = 0{,}0886$$

$$c^{(D)}_{D(2(D)1(D))} + c^{(D)}_{D(2(D)1(D)0)} = 0{,}9669$$

$$c^{(D)}_{D(2(D)0)} = 0{,}0331$$

$$c^{(E)}_{E(2(D)0)} = 1{,}0000$$

$$c^{(L)}_{L(2(D)0)} = 1{,}0000$$

Cantitățile de materii prime disponibile sînt:

$$g_{A(01(A))} \leqslant 300000 \text{ t/an}$$

$$g_{C(01(C))} \leqslant 200000 \text{ t/an}$$

$$g_{D(01(D))} \leqslant 75000 \text{ t/an}$$

Prețurile de vînzare ale materiilor prime, produselor intermediare și produselor finite (mii lei/t) sînt:

$$v_{gA(01(A))} = 0{,}35$$

$$v_{gC(01(C))},\ v_{gC(2(C)1(C)0)} = 0{,}40$$

$$v_{gD(01(D))},\ v_{gD(2(D)1(D)0)} = 0{,}60$$

$$v_{gE(2(A)0)},\ v_{gE(2(C)0)},\ v_{gE(2(D)0)} = 3{,}20$$

$$v_{gJ(2(A)0)} = 1{,}20$$

$$v_{gK(2(C)0)} = 1{,}60$$

$$v_{gL(2(D)0)} = 1{,}40$$

Cheltuielile de operare în operațiile procesului, corespunzătoare capacităților de referință ale acestora (mii lei/t) sînt:

$$v'_{Sg^0_{i(1)}} = 0{,}60$$

$$v'_{Sg^0_{i(2(C))}} = 0{,}80$$

$$v'_{Sg^0_{i(3)}} = 0{,}96$$

Capacitățile de referință ale operațiilor (t) sînt:

$$\sum_i g^0_{i(1)} = 500000$$

$$\sum_i g^0_{i(2(C))} = 400000$$

$$\sum_i g^0_{i(3)} = 150000$$

Coeficienții de ridicare la scară a capacităților operațiilor sînt:

$$a_1,\ a_2,\ a_3 = 0{,}7$$

Cheltuielile suplimentare pentru recircularea fluxurilor de materiale (mii lei/t) sînt:

$$v'_{Sgi(2(C)1(C))},\ v'_{Sgi(2(D)1(D))} = 0{,}01$$

Densităţile amestecurilor de componenţi care alimentează operaţiile procesului (t/m³) sînt:

$$d(1(A)) = 0{,}713$$
$$d(1(C)) = 0{,}536$$
$$d(1(D)) = 0{,}707$$
$$d(2(A)) = 0{,}634$$
$$d(2(D)) = 0{,}627$$

Să se determine bilanţul de materiale optim al schemei cu scop multiplu, avînd în vedere criteriul maximizării beneficiului anual al instalaţiei.

Rezolvare. Aplicînd ecuaţiile (1.1), (2.1) — (2.8) se obţine:

$$f_b(\text{opt})(A,C,D) = \max \Big[v_{gE(2(A)0)}\, g_{E(2(A)0)} + v_{gE(2(C)0)}\, g_{E(2(C)0)} +$$
$$+ v_{gE(2(D)0)}\, g_{E(2(D)0)} + v_{gJ(2(A)0)}\, g_{J(2(A)0)} +$$
$$+ v_{gK(2(C)0)}\, g_{K(2(C)0)} + v_{gL(2(D)0)}\, g_{L(2(D)0)} + v_{gC(2(C)1(C)0)} \cdot$$
$$\cdot g_{C(2(C)1(C)0)} + v_{gD(2(D)1(D)0)}\, g_{D(2(D)1(D)0)} -$$
$$- v'_{Sg_i^0(1)} \sum_i g^0_{i(1)} \Big(\sum_i g_{i(1)} \Big/ \sum_i g^0_{i(1)} \Big)^{a_1} -$$
$$- v'_{Sg_i^0(2(C))} \sum_i g^0_{i(2(C))} \Big(\sum_i g_{i(2(C))} \Big/ \sum_i g^0_{i(2(C))} \Big)^{a_2} -$$
$$- v'_{Sg_i^0(3)} \sum_i g^0_{i(3)} \Big(\sum_i g_{i(3)} \Big/ \sum_i g^0_{i(3)} \Big)^{a_3} -$$
$$- v'_{Sgi(2(C)1(C))}\, g_{C(2(C)1(C))} - v'_{Sgi(2(D)1(D))}\, g_{D(2(D)1(D))} -$$
$$- v_{gA(01(A))} g_{A(01(A))} - v_{gC(01(C))}\, g_{C(01(C))} - v_{gD(01(D))}\, g_{D(01(D))} \Big]$$

$$\sum_i g_{i(1(A))} = g_{A(1(A))} = g_{A(01(A))}$$

$$g_{A(1(A)2(A))} = c^{(A)}_{A(1(A)2(A))}\, g_{A(1(A))}$$

$$g_{E(1(A)2(A))} = c^{(A)}_{E(1(A)2(A))}\, g_{A(1(A))}$$

$$g_{J(1(A)2(A))} = c^{(A)}_{J(1(A)2(A))}\, g_{A(1(A))}$$

$$\sum_i g_{i(2(A))} = g_{A(2(A))} + g_{E(2(A))} + g_{J(2(A))} =$$
$$= g_{A(1(A)2(A))} + g_{E(1(A)2(A))} + g_{J(1(A)2(A))}$$

$$g_{E(2(A)0} = c^{(E)}_{E(2(A)0}\, g_{E(2(A))} = c^{(E)}_{E(2(A)0)}\, g_{E(1(A)2(A))}$$

$$g_{J(2(A)0)} = c^{(J)}_{J(2(A)0)}\, g_{J(2(A))} = c^{(J)}_{J(2(A)0)}\, g_{J(1(A)2(A))}$$

$$\sum_i g_{i(1(C))} = g_{C(1(C))} = g_{C(01(C))} + g_{C(2(C)1(C))}$$

$$g_{C(1(C)2(C))} = c^{(C)}_{C(1(C)2(C))}\, g_{C(1(C))}$$

$$g_{E(1(C)2(C))} = c^{(C)}_{E(1(C)2(C))}\, g_{C(1(C))}$$

$$g_{K(1(C)2(C))} = c^{(C)}_{K(1(C)2(C))}\, g_{C(1(C))}$$

$$\sum_i g_{i(2(C))} = g_{C(2(C))} + g_{E(2(C))} + g_{K(2(C))} =$$
$$= g_{C(1(C)2(C))} + g_{E(1(C)2(C))} + g_{K(1(C)2(C))}$$

$$g_{C(2(C)1(C))} + g_{C(2(C)1(C)0)} = \Big(c^{(C)}_{C(2(C)1(C))} +$$
$$+ c^{(C)}_{C(2(C)1(C)0)} \Big) g_{C(2(C))} = \Big(c^{(C)}_{C(2(C)1(C))} +$$
$$+ \Big(c^{(C)}_{C(2(C)1(C)0)} \Big) g_{C(1(C)2(C))}$$

$$g_{E(2(C)0)} = c^{(E)}_{E(2(C)0)}\, g_{E(2(C))} = c^{(E)}_{E(2(C)0)}\, g_{E(1(C)2(C))}$$

$$g_{K(2(C)0)} = c^{(K)}_{K(2(C)0)}\, g_{K(2(C))} = c^{(K)}_{K(2(C)0)}\, g_{K(1(C)2(C))}$$

$$\sum_i g_{i(1(D))} = g_{D(1(D))} = g_{D(01(D))} + g_{D(2(D)1(D))}$$

$$g_{D(1(D)2(D))} = c^{(D)}_{D(1(D)2(D))}\, g_{D(1(D))}$$

$$g_{E(1(D)2(D))} = c^{(D)}_{E(1(D)2(D))}\, g_{D(1(D))}$$

$$g_{L(1(D)2(D))} = c^{(D)}_{L(1(D)2(D))}\, g_{D(1(D))}$$

$$\sum_i g_{i(2(D))} = g_{D(2(D))} + g_{E(2(D))} + g_{L(2(D))} =$$
$$= g_{D(1(D)2(D))} + g_{E(1(D)2(D))} + g_{L(1(D)2(D))}$$

$$g_{D(2(D)1(D))} + g_{D(2(D)1(D)0)} = \Big(c^{(C)}_{D(2(D)1(D))} +$$
$$+ c^{(D)}_{D(2(D)1(D)0)} \Big) g_{D(2(D))} =$$
$$= \Big(c^{(D)}_{D(2(D)1(D))} + c^{(D)}_{D(2(D)1(D)0)} \Big) g_{D(1(D)2(D))}$$

$$g_{E(2(D)0)} = c^{(E)}_{E(2(D)0)}\, g_{E(2(D))} = c^{(E)}_{E(2(D)0)}\, g_{E(1(D)2(D))}$$

$$g_{L(2(D)0)} = c^{(L)}_{L(2(D)0)}\, g_{L(2(D))} = c^{(L)}_{L(2(D)0)}\, g_{L(1(D)2(D))}$$

$$g_{A(01(A))} \leqslant \text{const.}$$

$$g_{C(01(C))} \leqslant \text{const.}$$

$$g_{D(01(D))} \leqslant \text{const.}$$

$$\frac{\sum_i g_{i(1)}}{(t(A) + t(C) + t(D))\, d(1)} \geqslant \frac{\sum_i g_{i(1(A))}}{t(A)\, d(1(A))}$$

$$\frac{\sum_i g_{i(1)}}{(t(A) + t(C) + t(D))\, d(1)} \geqslant \frac{\sum_i g_{i(1(C))}}{t(C)\, d(1(C))}$$

$$\frac{\sum_i g_{i(1)}}{(t(A) + t(C) + t(D))\, d(1)} \geqslant \frac{\sum_i g_{i(1(D))}}{t(D)\, d(1(D))}$$

$$\frac{\sum_i g_{i(3)}}{(t(A) + t(D))\, d(3)} \geqslant \frac{\sum_i g_{i(2(A))}}{t(A)\, d(2(A))}$$

$$\frac{\sum_i g_{i(3)}}{(t(A) + t(D))\, d(3)} \geqslant \frac{\sum_i g_{i(2(D))}}{t(D)\, d(2(D))}$$

Se constată că în acest caz nu se folosesc restricţiile (2.7), nefiind necesare pentru rezolvarea problemei. Se estimează că procesul este eficient economic deci beneficiul este pozitiv şi în consecinţă se obţine valoarea maximă a sumei $g_{E(2(A)0)} + g_{E(2(C)0)} + g_{E(2(D)0)}$ (cantitatea totală a produsului finit principal) care corespunde celorlalte restricţii ale modelului.

Notînd $x_1 = \sum_i g_{i(1(A))}$, $x_2 = g_{A(1(A)2A))}$, $x_3 = g_{E(1(A)2(A))}$,

$x_4 = g_{J(1(A)2(A))}$, $x_5 = g_{A(01(A))}$, $x_6 = \sum_i g_{i(2)A))}$, $x_7 = g_{E(2(A)0)}$, $x_8 = g_{J(2(A)0)}$, $x_9 = \sum_i g_{i(1(C))}$, $x_{10} = g_{C(1(C)2(C))}$, $x_{11} = g_{E(1(C)2(C))}$,

$x_{12} = g_{K(1(C)2(C))}$, $x_{13} = g_{C(01(C))}$, $x_{14} = \sum_i g_{i(2(C))}$, $x_{15} = g_{C(2(C)1(C))}$,

$x_{16} = g_{C(2(C)1(C)0)}$, $x_{17} = g_{E(2)C)0)}$, $x_{18} = g_{K(2(C)0)}$, $x_{19} = \sum_i g_{i(1(D))}$,

$$x_{20} = g_{D(1(D)2(D))},\ x_{21} = g_{E(1(D)2)D))},\ x_{22} =$$
$$= g_{L(1(D)2(D))},\ x_{23} = g_{D(01(D))},$$
$$x_{24} = \sum_i g_{i(2(D))},\ x_{25} = g_{D(2(D)1(D))},\ x_{26} =$$
$$= g_{D(2(D)1(D)0)},\ x_{27} = g_{E(2(D)0)},$$
$$x_{28} = g_{L(2(D)0)},\ x_{29} = \sum_i g_{i(1)},\ x_{30} = \sum_i g_{i(3)},$$ rezultă:

$$f_b(\text{opt})(A,B,C) = \max (3{,}20x_7 + 3{,}20x_{17} + 3{,}20x_{27} + 1{,}20x_8 +$$
$$+ 1{,}60x_{18} + 1{,}40x_{28} + 0{,}40x_{16} + 0{,}60x_{26} - 0{,}60.500000 \cdot$$
$$\cdot (x_{29}/500000)^{0,7} - 0{,}80.150000(x_{14}/150000)^{0,7} -$$
$$- 0{,}96.400000\,(x_{30}/400000)^{0,7} - 0{,}01x_{15} - 0{,}01x_{25} - 0{,}35x_5 -$$
$$- 0{,}40x_{13} - 0{,}60x_{23})$$

$$x_1 = x_5$$
$$x_2 = 0{,}0018x_1$$
$$x_3 = 0{,}9140x_1$$
$$x_4 = 0{,}0842x_1$$
$$x_6 = x_2 + x_3 + x_4$$
$$x_7 = 1{,}0000x_3$$
$$x_8 = 1{,}0000x_4$$
$$x_9 = x_{13} + x_{15}$$
$$x_{10} = 0{,}1512x_9$$
$$x_{11} = 0{,}7700x_9$$
$$x_{12} = 0{,}0788x_9$$
$$x_{14} = x_{10} + x_{11} + x_{12}$$
$$x_{15} + x_{16} = 0{,}9900x_{10}$$
$$x_{17} = 1{,}0000x_{11}$$
$$x_{18} = 1{,}0000x_{12}$$
$$x_{19} = x_{23} + x_{25}$$
$$x_{20} = 0{,}0514x_{19}$$
$$x_{21} = 0{,}8600x_{19}$$
$$x_{22} = 0{,}0886x_{19}$$
$$x_{24} = x_{20} + x_{21} + x_{22}$$
$$x_{25} + x_{26} = 0{,}9669x_{20}$$
$$x_{27} = 1{,}0000x_{21}$$
$$x_{28} = 1{,}0000x_{22}$$
$$x_5 \leqslant 300000$$
$$x_{13} \leqslant 200000$$
$$x_{23} \leqslant 75000$$
$$x_{29}/(4000 + 3000 + 1000)0{,}713 \geqslant x_1/4000 \cdot 0{,}713$$
$$x_{29}/(4000 + 3000 + 1000)0{,}713 \geqslant x_9/3000 \cdot 0{,}536$$
$$x_{29}/(4000 + 3000 + 1000)0{,}713 \geqslant x_{19}/1000 \cdot 0{,}707$$
$$x_{30}/(4000 + 1000)0{,}634 \geqslant x_6/4000 \cdot 0{,}634$$
$$x_{30}/(4000 + 1000)0{,}634 \geqslant x_{24}/1000 \cdot 0{,}627$$

Soluția obținută cu ajutorul unui algoritm pentru rezolvarea problemelor de programare neliniară caracterizate prin restricții liniare și funcție obiectiv neliniară [3] este:

$$f_b(\text{opt})(A,\ C,\ D) = 515947 \text{ mii lei}$$
$$x_1 = 300000{,}00$$
$$x_2 = 540{,}00$$
$$x_3 = 274200{,}00$$
$$x_4 = 25260{,}00$$
$$x_5 = 300000{,}00$$
$$x_6 = 300000{,}00$$
$$x_7 = 274200{,}00$$
$$x_8 = 25260{,}00$$
$$x_9 = 169144{,}46$$
$$x_{10} = 25574{,}64$$
$$x_{11} = 130241{,}23$$
$$x_{12} = 13328{,}58$$
$$x_{13} = 169144{,}46$$
$$x_{14} = 169144{,}46$$
$$x_{15} = 0$$
$$x_{16} = 25318{,}90$$
$$x_{17} = 130241{,}23$$
$$x_{18} = 13328{,}58$$
$$x_{19} = 74171{,}92$$
$$x_{20} = 3812{,}44$$
$$x_{21} = 63787{,}86$$
$$x_{22} = 6571{,}63$$
$$x_{23} = 74171{,}92$$
$$x_{24} = 74171{,}92$$
$$x_{25} = 0$$
$$x_{26} = 3686{,}24$$
$$x_{27} = 63787{,}86$$
$$x_{28} = 6571{,}63$$
$$x_{29} = 600000{,}00$$
$$x_{30} = 375000{,}00$$

Aplicînd ecuațiile (2.4.3) rezultă:

$$g_{A(2(A)0)} = c^{(A)}_{A(2(A)0)}\ g_{A(1(A)2(A))} = 1{,}0000x_2 = 540{,}00$$
$$g_{C(2(C)0)} = c^{(C)}_{C(2(C)0)}\ g_{C(1(C)2(C))} = 0{,}0100x_{10} = 255{,}75$$
$$g_{D(2(D)0)} = c^{(D)}_{D(2(D)0)}\ g_{D(1(D)2(D))} = 0{,}0331x_{20} = 126{,}19$$

Cantitățile componenților sînt exprimate în t.

Capacitățile volumice pe unitatea de timp ale stadiilor cu scop multiplu și ale stadiilor respective cu scop unic sînt:

$$x_{29}/(4000 + 3000 + 1000)0{,}713 = 105{,}2 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_1/4000 \cdot 0{,}713 = 105{,}2 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_9/3000 \cdot 0{,}536 = 105{,}2 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_{19}/1000 \cdot 0{,}707 = 104{,}9 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_{30}/(4000 + 1000)0{,}634 = 118{,}3 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_6/4000 \cdot 0{,}634 = 118{,}3 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$x_{24}/1000 \cdot 0{,}627 = 118{,}3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Bibliografie

1. Badea, L., Rev. Chim., 28, 1977, p. 235
2. Badea, L., Rev. Chim., 28, 1977, p.1066
3. Belcea, I., Badea, L., Rev. Chim., 28, 1977, p. 1171

▲ ▲ ▲

DAN GEANĂ
DUMITRU POPESCU

Calculul echilibrelor chimice multicomponente printr-o metodă de optimizare

D.C. 541.123:681.142—52

The application of a general optimization method, namely flexible tolerance method (FLEXIPLEX), to the computation of chemical equilibria in multicomponent systems is presented. The algorythm of the method and the results obtained in the reaction system of catalytic reforming of ethane with steam are discussed.

În diferite ramuri industriale sînt implicate sisteme cu reacţii chimice pentru care este necesară determinarea compoziţiei la echilibru. Astfel, în industria chimică şi metalurgică, se pune problema stabilirii conversiei (compoziţiei) la echilibru în anumite stadii ale unor procese tehnologice. Această problemă apare atît în faza de proiectare tehnologică, cît şi în exploatarea instalaţiilor. Optimizarea proceselor cu reacţii chimice necesită, de asemenea, cunoaşterea compoziţiei la echilibru şi modul în care aceasta este modificată de diferiţi parametri.

Alt domeniu în care apar probleme complexe de echilibru chimic îl constituie combustia. Recent, în studiul comportării sistemelor biologice s-au abordat, de asemenea, echilibrele de reacţie.

În cazul sistemelor cu o singură reacţie chimică, stabilirea compoziţiei la echilibru se efectuează uzual prin calcule bazate pe expresia constantei de echilibru. De cele mai multe ori, în practică se întîlnesc sisteme în care au loc simultan o serie de reacţii chimice independente. În aceste situaţii, determinarea compoziţiei la echilibru se face prin metode de calcul numeric.

Metodele de calcul numeric utilizate sînt destul de numeroase şi pot fi clasificate în două mari grupe [1]:

a) metode bazate pe o funcţie termodinamică şi cu criteriu de echilibru corespunzătoare în sistemul considerat. Pentru cele mai multe situaţii, funcţia termodinamică este entalpia liberă (numită şi energie liberă Gibbs), iar criteriul de echilibru este minimul acestei funcţii. Se obţine astfel o problemă de optimizare sau de programare matematică neliniară.

b) metode bazate pe expresiile constantelor de echilibru (sau entalpiilor libere standard) ale reacţiilor implicate în sistem. Se obţine un sistem de ecuaţii neliniare care trebuie rezolvat numeric.

Deoarece în lucrare s-a utilizat o metodă de optimizare, se va formula în continuare problema pentru acest tip de metode.

1. Formularea matematică a problemei în cazul metodelor de optimizare

În condiţii de presiune (P) şi temperatură (T) constante, sistemul cu reacţii chimice simultane implicînd N componenţi poate fi caracterizat prin funcţia termodinamică entalpie liberă (G) în forma:

$$G = n^T \cdot \mu = \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot \mu_i \qquad (1)$$

în care;

$n^T = (n_1, n_2 \cdots n_N)$ este vectorul coloană avînd drept elemente numerele de moli din fiecare component al sistemului. (T ca indice semnifică transpunerea)

$\mu^T = (\mu_1, \mu_2 \cdots \mu_N)$ — vectorul coloană avînd drept elemente potenţialele chimice ale fiecărui component din sistem.

Utilizînd criteriul de echilibru pentru funcţia G, la T şi P constante, problema se poate formula matematic astfel:

$$\min_{n \in E^N} \left\{ G(n) = \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot \mu_i \right\} \qquad (2)$$

Aceasta impune, deci, determinarea vectorului $n = n^*$ la echilibru în spaţiul euclidian N — dimensional, astfel încît funcţia entalpie liberă să fie minimă. Problema este supusă în plus unor restricţii fizico-chimice:

— numerele de moli n_i să îndeplinească legea conservării masei (sau a numărului de atomi):

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} \cdot n_i = b_j \quad (j = 1, 2 \ldots M) \qquad (3)$$

în care:

a_{ji} sînt elementele matricei atomice, reprezentînd numărul de atomi de element chimic j în componentul i al sistemului;

b_j — abundența elementului chimic j în sistem, reprezentînd numărul de atomi de element chimic j introdus inițial în sistem;

M — numărul de elemente chimice în sistem;

— numerele de moli n_i să fie mărimi nenegative:

$$n_i \geqslant 0 \quad (i = 1,2 \ldots N) \tag{4}$$

Se poate formula problema de optimizare cu restricții:

$$\min_{n \in E^N} \left\{ G = \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot \mu_i \;\middle|\; \sum_{i=1}^{N} a_{ji} \cdot n_i = b_j (j = 1 \div M) n \geqslant 0 \right\} \tag{5}$$

Funcția entalpie liberă are o expresie depinzînd de caracteristicile sistemului de reacție. Pentru un sistem omogen în fază gazoasă, în care se consideră o comportare ideală a componenților, expresia entalpiei libere este:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \left(\mu_i^0 (T) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i} \right) \tag{6}$$

sau în formă adimensională:

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{N} n_i \left(\frac{\mu_i^0 (T)}{RT} + \ln P + \ln \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i} \right) \tag{7}$$

în care:

$\mu_i^0(T)$ este potențialul chimic standard al componentului i, dependent de temperatură;

R — constanta gazelor.

În literatura de specialitate sînt prezentate unele metode de rezolvare a problemei (5), ca, de exemplu, metodele de cea mai rapidă coborîre (steepest descent) propuse de White, Johnson și Danzig [2], de Storey și von Zeggeren [1] sau metoda de gradient a lui Naphtali [3].

Toate aceste metode sînt dezvoltate special pentru rezolvarea problemei (5), considerîndu-se particularitățile acesteia. Foarte puțin utilizate pentru rezolvarea problemei (5) sînt metodele generale de optimizare [4, 5].

Metodele generale prezentate în diferite lucrări (de exemplu [6]) sînt utilizate în rezolvarea problemelor de optimizare propriu-zisă. Deoarece problema echilibrului (5) apare în legătură cu aceea a optimizării instalației (polioptimizare), este necesară o testare a unei metode generale de optimizare la rezolvarea echilibrului.

În acest sens, această lucrare prezintă aplicarea metodei toleranței flexibile (Flexiplex) la calculul echilibrului chimic. Această metodă a fost aleasă din două motive:

— ea a fost utilizată anterior în calcule de optimizare a sistemelor cu reacții chimice, urmărindu-se o polioptimizare [5];

— este o metodă de căutare directă, deci care nu necesită utilizarea derivatelor funcției obiectiv, spre deosebire de metodele propuse special pentru calculul echilibrului chimic [1].

2. Metoda toleranței flexibile (Flexiplex)

a. *Prezentare generală*

Metoda toleranței flexibile poate fi încadrată în clasa procedurilor de optimizare prin penalizare și este utilizată pentru calculul optimului unei funcții multivariabile neliniare supusă la restricții [6, 7].

Dacă se consideră problema de optimizare:

$$\min_{x \in E^N} \{ f(x) \mid h_i(x) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots m); \quad g_j(x) \geqslant 0 \quad (j = m + 1, \ldots p) \} \tag{8}$$

care admite soluția $x = x^*$, metoda toleranței flexibile transformă (8) în problema echivalentă cu aceeași soluție:

$$\min f(x)$$

cu restricția:

$$\Phi^{(K)} - T(x^{(K)}) \geqslant 0 \tag{9}$$

În relația (9), mărimile Φ și T au semnificațiile:

$\Phi^{(K)}$ — funcția criteriu de toleranță flexibilă evaluată la stadiul K de căutare;

$T(x^{(K)})$ — funcționala criteriu de încălcare a restricțiilor evaluată la același stadiu.

Funcția — criteriu de toleranță $\Phi^{(K)}$ este pozitiv descrescătoare pe parcursul căutării adică:

$$\Phi^{(0)} \geqslant \Phi^{(1)} \geqslant \Phi^{(2)} \ldots \geqslant \Phi^{(K)} \geqslant \ldots \geqslant 0 \tag{10}$$

iar la atingerea soluției se anulează, adică:

$$\lim_{x \to x^*} \Phi^{(K)} = 0 \tag{11}$$

Criteriul $T(x)$ este definit astfel:

$$T(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} h_i^2 (x) + \sum_{i=m+1}^{p} u_i \cdot g_i^2 (x)} \tag{12}$$

cu u_i operatorul Heaviside:

$$u_i = \begin{cases} 0 \text{ pentru} & g_i(x) \geqslant 0 \\ 1 \text{ dacă} & g_i(x) < 0 \end{cases} \tag{13}$$

Se observă din (12) că $T(x)$ este nenegativă, iar pentru funcția $\left[\sum_{i=1}^{m} h_i^2 (x) \right]$ convexă și $[g_i(x);\ i = m + 1, m + 2, \cdots p]$ funcții concave, $T(x)$ este convexă cu minimul global $T(x) = 0$ pentru toate punctele x admisibile care aparțin domeniului D_a definit astfel:

$$D_a = \{x | h_i(x) = 0;\ g_i(x) \geqslant 0;\ i = 1, 2, \ldots p\} \tag{14}$$

Funcționalitatea metodei se bazează pe conceptul de qvasiadmisibilitate definit astfel la un stadiu de căutare K:

$$0 \leqslant T(x^{(K)}) \leqslant \Phi^{(K)} \tag{15}$$

sau în mod echivalent:

$$\Phi^{(K)} - T(x^{(K)}) \geqslant 0 \tag{16}$$

Rezultă că trecerea la stadiul următor este considerată qvasiadmisibilă, dacă relația (16) este satisfăcută.

Din cele redate se observă că sarcina principală este de a reduce criteriul $\Phi^{(K)}$ pe măsura progresării căutării, de a asigura o astfel de valoare pentru $T(x)$, pentru care la fiecare stadiu să nu fie încălcate

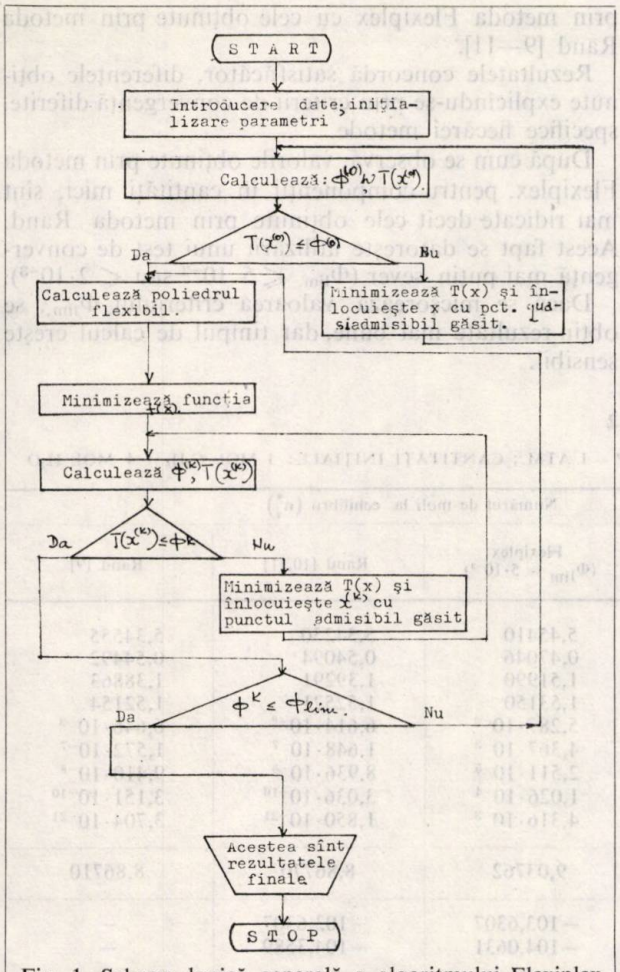


Fig. 1. Schema logică generală a algoritmului Flexiplex

restricțiile, adică să se satisfacă $[\Phi^{(K)} - T(x^{(K)})] \geqslant 0$, și în sfîrșit de a minimiza funcția-obiectiv $f(x)$ în domeniul qvasiadmisibil. Pentru cazul în care un punct intermediar de căutare nu este qvasiadmisibil, adică (16) nu este satisfăcută, se procedează la minimizarea lui $T(x)$ pînă cînd punctul este adus în zona admisibilă sau qvasiadmisibilă.

Atît pentru minimizarea lui $f(x)$, cît și a lui $T(x)$ (cînd este nevoie) se folosește metodă de căutare directă Nelder—Mead [8]. Față de această alegere, funcția criteriu de toleranță flexibilă $\Phi^{(K)}$ se definește astfel:

$$\Phi^{(K)} = \min \left\{ \Phi^{(K-1)}, \frac{m+1}{r+1} \cdot \sum_{i=1}^{r+1} \| x_i^{(K)} - x_{r+2}^{(K)} \| \right\} \quad (17)$$

cu condiția:

$$\Phi^{(0)} = 2 \cdot (m+1) \cdot t \quad (18)$$

unde:

- m este numărul restricțiilor egalitate;
- r — $(N-m)$ — numărul gradelor de libertate ale lui $f(x)$ din (8);
- $x_i^{(K)}$ — vîrful „i" al poliedrului de căutare la stadiul K;
- $x_{r+2}^{(K)}$ — centroidul poliedrului la stadiul K;
- $\Phi^{(K-1)}$ — valoarea criteriului de toleranță la stadiul $K-1$;
- t — latura poliedrului inițial.

Dacă se notează:

$$\theta^{(K)} = \frac{m+1}{r+1} \cdot \sum_{i=1}^{r+1} \| x_i^{(K)} - x_{r+2}^{(K)} \| =$$

$$= \frac{m+1}{r+1} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{r+1} \cdot \sum_{j=1}^{N} \left(x_{ij}^{(K)} - x_{r+2,j}^{(K)} \right)^2} \quad (19)$$

unde $x_{ij}^{(K)} (j = 1, 2, \cdots N)$ sînt coordonatele vîrfului poliedrului flexibil din E^N, se observă că $\theta^{(K)}$ reprezintă distanța medie de la vîrfuri la centroidul poliedrului.

La atingerea soluției în (8), $\theta^{(K)}$ se anulează și deci și $\Phi^{(K)}$, conform cu (17).

Avantajele esențiale ale metodei constau în faptul că nu este necesar, așa cum rezultă din prezentarea ei, un punct inițial de pornire admisibil, nu se apelează la evaluarea derivatelor funcției-obiectiv $f(x)$, se detectează optimul global, dacă poliedrul inițial cuprinde bine topologia funcției $f(x)$ și, în sfîrșit, are un criteriu de oprire sigur, dat de relația:

$$\Phi^{(K)} \leqslant \Phi_{lim.}$$

Metoda prezentată a fost aplicată pentru calculul echilibrelor chimice prin rezolvarea problemelor de tipul (5).

b. *Algoritmul metodei Flexiplex*

1. Se alege un punct de pornire arbitrar, $x^{(0)}$, vîrful de bază al poliedrului inițial, latura sa „t" și mărimile necesare expansiunii poliedrului flexibil.

Se calculează $\Phi^{(0)}$ și $T(x^{(0)})$ și se evaluează diferența:

$$[\Phi^{(0)} - T(x^{(0)})].$$

Dacă $[\Phi^{(0)} - T(x^{(0)})] \geqslant 0$, atunci punctul $x^{(0)}$ este qvasiadmisibil, iar dacă nu, se minimizează $T(x)$ pînă se respectă condiția de qvasiadmisibilitate.

2. Cu punctul $x^{(0)}$ sau cel qvasiadmisibil determinat, se construiește poliedrul inițial și se procedează la minimizarea funcției $f(x)$, evaluîndu-se cel mai bun vîrf $(x_b^{(0)})$, care devine punctul $x^{(1)}$ în stadiul următor.

3. La un stadiu K se calculează $\Phi^{(K)}$ și $T(x^{(K)})$ și se determină $[\Phi^{(K)} - T(x^{(K)})]$.

Dacă $[\Phi^{(K)} - T(x^{(K)}) \geqslant 0]$ punctul $x^{(K)}$ se reține, dacă nu, se minimizează $T(x)$, iar $x^{(K)}$ se înlocuiește cu punctul qvasiadmisibil determinat.

4. Se minimizează apoi $f(x)$ prin expansiunea poliedrului flexibil.

5. Procedura continuă pînă cînd este satisfăcut criteriul de oprire:

$$\Phi^{(K)} \leqslant \Phi_{lim.}$$

unde $\Phi_{lim.}$ se impune, în funcție de precizia cu care trebuie să fie satisfăcute restricțiile la optim, întrucît $\Phi^{(K)} \leqslant \Phi_{lim.}$ implică $T(x^{(K)}) \leqslant \Phi_{lim.}$. Schema logică generală a algoritmului Flexiplex este dată în figura 1.

3. Aplicație practică a metodei Flexiplex

Metoda Flexiplex a fost aplicată la calculul compoziției de echilibru în sistemul de reformare catalitică a etanului cu abur. Alegerea acestui sistem de reacție se datorește faptului că a fost calculat și prin alte metode [9—11], ceea ce permite o comparare a rezultatelor. Sistemul prezintă și o importanță practică

Tabelul 1

MATRICEA ATOMICĂ A SISTEMULUI DE REFORMARE CATALITICĂ ETAN – ABUR.

Element j \ Compus i	(1) H_2	(2) CO	(3) CO_2	(4) CH_4	(5) C_2H_4	(6) C_2H_2	(7) O_2	(8) H_2O	(9) C_2H_6
(1) C	0	1	1	1	2	2	0	0	2
(2) H	2	0	0	4	4	2	0	2	6
(3) O	0	1	2	0	0	0	2	1	0

prin metoda Flexiplex cu cele obținute prin metoda Rand [9—11].

Rezultatele concordă satisfăcător, diferențele obținute explicîndu-se prin criterii de convergență diferite, specifice fiecărei metode.

După cum se observă, valorile obținute prin metoda Flexiplex, pentru componenții în cantități mici, sînt mai ridicate decît cele obținute prin metoda Rand. Acest fapt se datorește utilizării unui test de convergență mai puțin sever ($\Phi_{lim.} \leqslant 5\ 10^{-3}$ sau $\leqslant 2 \cdot 10^{-3}$).

Dacă se micșorează valoarea criteriului $\Phi_{lim,}$, se obțin rezultate mai bune, dar timpul de calcul crește sensibil.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU ÎN SISTEMUL $C_2H_6 + H_2O \cdot T = 1000°K$; P = 1 ATM.; CANTITĂȚI INIȚIALE: 1 MOL C_2H_6 + 4 MOL H_2O

Compus	$\frac{\mu_i^{(0)}(T)}{RT}$	Estimări inițiale n_i	Numărul de moli la echilibru (n_i^*)			
			Flexiplex ($\Phi_{lim} = 2 \cdot 10^{-3}$)	Flexiplex ($\Phi_{lim} = 5 \cdot 10^{-3}$)	Rand [10,11]	Rand [9]
H_2	0	5,992	5,26761	5,45410	5,34250	5,34555
CO_2	−47,6092	0,993	0,58769	0,47046	0,54094	0,54492
CO	−24,1359	1,000	1,30503	1,51990	1,39291	1,38863
H_2O	−23,1656	1,000	1,52055	1,53150	1,52521	1,52154
CH_4	2,3103	0,001	$1,052 \cdot 10^{-2}$	$5,287 \cdot 10^{-2}$	$6,614 \cdot 10^{-2}$	$6,646 \cdot 10^{-2}$
C_2H_6	13,1455	0,001	$3,699 \cdot 10^{-4}$	$4,367 \cdot 10^{-3}$	$1,648 \cdot 10^{-7}$	$1,572 \cdot 10^{-7}$
C_2H_4	14,2143	0,001	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,511 \cdot 10^{-5}$	$8,936 \cdot 10^{-8}$	$9,410 \cdot 10^{-8}$
C_2H_2	20,4555	0,001	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$1,026 \cdot 10^{-4}$	$3,036 \cdot 10^{-10}$	$3,151 \cdot 10^{-10}$
O_2	0	0,007	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$4,316 \cdot 10^{-3}$	$1,850 \cdot 10^{-21}$	$3,704 \cdot 10^{-21}$
Total		8,996	8,78671	9,03762	8,86770	8,86710
g	inițial		−103,6307	−103,6307	−103,6307	—
	final		−104,3345	−104,0631	−104,3589	—

deosebită pentru producerea industrială a H_2, iar operarea reactorului se face în condiții apropiate de echilibru.

Considerînd că nu se depune carbon (datorită excesului de abur), se admite că în amestecul de reacție sînt prezenți compușii: H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, O_2, H_2O și C_2H_6. În tabelul 1 este prezentată matricea atomică (de elemente a_{ji}) a sistemului.

Pentru o anumită compoziție inițială, n_i^0, se poate obține abundența elementelor b_j cu relația:

$$b_j = \sum_{i=1}^{N} a_{ji} \cdot n_i^0 \qquad (j = 1,2 \ldots M) \qquad (18)$$

În tabelul 2 se prezintă rezultatele calculului compoziției de echilibru. Potențialele chimice standard au fost considerate egale cu entalpiile libere de formare standard ($\Delta^f G_T^0$) ale compușilor. Acestea au fost calculate printr-o metodă matricială din date termochimice standard [12].

Utilizînd aceleași estimări inițiale pentru punctul de pornire, se prezintă comparativ rezultatele obținute

În concluzie, metoda prezentată în această lucrare poate fi aplicată în calculul echilibrelor chimice multicomponente, datorită calităților sale referitoare la condițiile de punct inițial (ales arbitrar și neadmisibil) și de convergență (criteriul de toleranță Φ).

Bibliografie

1. van Zeggeren, F. și Storey, S. H. The computation of chemical equilibria, Cambridge Press, Cambridge, 1970.
2. White, W. B., Johnson, S. M., Danzig, G. B., J. Chem. Phys. **28**, 1958, p. 751.
3. Naphtali, L. M., J. Chem. Phys, **31**, 1959, p. 263.
4. Tertișco, M., Popescu, D., Geană, D. Comunicare la Simpozionul de automatică și calculatoare, București, 1975.
5. Tertișco, M., Popescu, D. și Geană, D. Proceedings of the 5th Symposium „Computer in chemical Engineering", Vysoke Tatry (Czechoslovakia), 1977, p. 690.
6. Beveridge, G. S. și Schechter, R. S. Optimization-theory and practice, Mc Graw Hill, New York, 1970.
7. Himmelblau, D. Applied Nonlinear Programming, Mc Graw Hill, New York, 1972.
8. Dumitru, V. Programare neliniară, Ed. Academiei R.S.R., București, 1975.
9. Balzhiser, R. E., Samuels, M. R. și Eliassen, J. D. Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1972.
10. Geană, D. și Daneș, F. Comunicare la cea de-a 5-a Conferință republicană de chimie fizică, generală și aplicată, București, 1976.
11. Geană, D. și Daneș, F. Bul. Inst. Politehnic, București, 1978.
12. Geană, D., Rev. chim., **28**, 1977, p. 1058.

OCTAVIAN MĂLĂNCIOIU

Modelarea electrică a proceselor de transmitere a căldurii

D.C. 536.2:66.045

The article introduces an experimental technique of integrating the equation of conduction of heat, based on the analogy between the thermic field and the electric one. Part One of the article deals with the theoretical principles of the method whereas Part Two describes the installation proper as well as the model production process. Finally, both the technique and the installation are checked against one of the models.

Este cunoscut faptul că un rol deosebit în dezvoltarea societăţii îl joacă energia. Pentru energie, ca pentru orice resursă materială, se pune problema utilizării ei în condiţii tehnice şi după criterii ştiinţific fundamentate.

În cadrul energiei un rol predominant îl are căldura, utilizată fie ca formă intermediară pentru obţinerea de lucru mecanic, ca, de exemplu, în instalaţiile termoenergetice sau motoarele cu ardere internă, fie direct sub formă de căldură, cum este utilizată în industria chimică, în siderurgie sau pentru crearea confortului termic.

Căldura ca formă de deplasare a energiei este însoţită întotdeauna de acele procese cunoscute sub denumirea de transfer de căldură. Pornind de la diversitatea situaţiilor ce se întîlnesc, precum şi de la complexitatea proceselor care intervin, pentru studierea transferului de căldură se utilizează, în prezent, mai multe metode, prezentate schematic în figura 1. De la început trebuie făcută observaţia că aceste metode nu se exclud, ci, dimpotrivă, fiecare dintre ele poate fi mai potrivită într-o anumită situaţie sau la un anumit proces, şi în cele mai multe cazuri ele se pot completa reciproc.

Dintre acestea, în această lucrare se va studia metoda de modelare indirectă pe cale electrică de tip omologic. Metoda se bazează pe analogia dintre ecuaţiile care guvernează cîmpul termic şi cele care guvernează cîmpul electric. Metoda constă în realizarea unui model din rezistoare electrice pentru regimuri staţionare şi rezistoare şi condensatoare electrice pentru regimuri nestaţionare.

Utilizarea modelării pe cale electrică a cîmpului termic se justifică, cel puţin, prin următoarele argumente:

— electrotehnica este domeniul în care tehnica de măsurare a mărimilor caracteristice este foarte bine pusă la punct;

— mărimile electrice pot fi impuse şi menţinute cu destulă uşurinţă la valorile cerute de diferitele cazuri ce se întîlnesc;

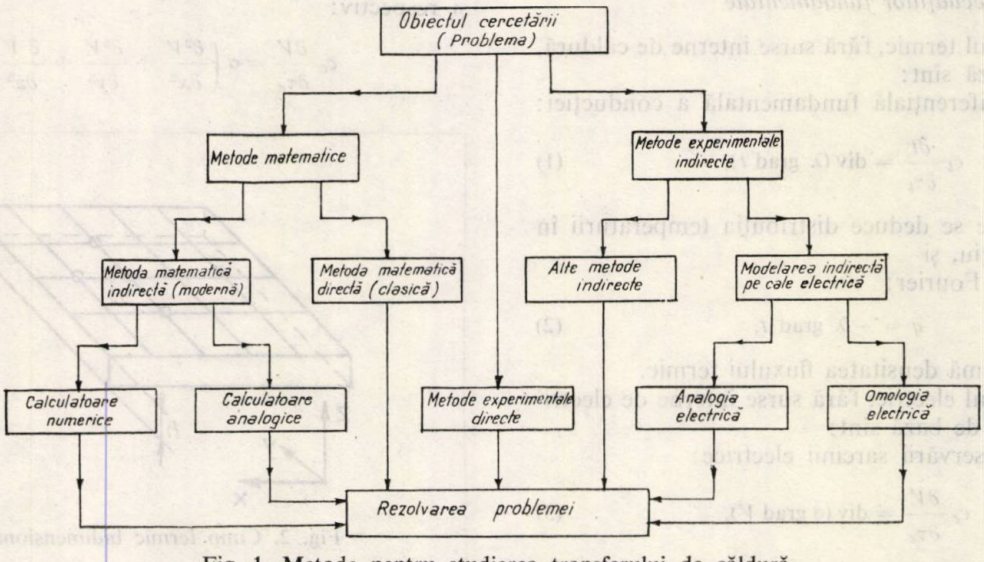


Fig. 1. Metode pentru studierea transferului de căldură.

Tabelul 1

MĂRIMI ANALOAGE ALE CÎMPULUI TERMIC ŞI CÎMPULUI ELECTRIC

CÎMPUL TERMIC				CÎMPUL ELECTRIC		
Nr crt.	simbol	denumire	U.M	simbol	denumire	U.M.
1	t	Temperatura	°C	V	Potenţial electric	V
2	λ	Conductivitatea termică	$\frac{W}{m \cdot grd}$	τ	Conductivitatea electrică	$\frac{1}{\Omega \cdot m}$
3	$\bar{q}$	Densitatea fluxului termic	$\frac{W}{m^2}$	$\bar{J}$	Densitatea curentului electric	$\frac{A}{m^2}$
4	c_t	Capacitatea termică specifică	$\frac{J}{m^3 \cdot grd}$	c_e	Capacitatea electrică specifică	$\frac{F}{m^3}$
5	τ_t	Timpul corespunzător proceselor termice	s	τ_e	Timpul corespunzător proceselor electrice	s

— elementele constructive folosite la modele au în prezent calităţi destul de bune şi se fabrică la costuri relativ scăzute;

— construcţia unui model este relativ uşoară, iar tehnica de modelare destul de simplă;

— costul operaţiilor de modelare este mai mic în comparaţie cu alte procedee.

I. Elemente teoretice de bază ale modelării conducţiei termice prin conducţie electrică

Pentru rezolvarea unui caz de conducţie termică prin metoda modelării pe cale electrică trebuie să se arate existenţa analogiei între cîmpul termic şi cel electric în privinţa ecuaţiilor fundamentale, modulul de construcţie a structurii modelelor şi modalităţilor de asigurare a condiţiilor la limită [6].

1. *Analogia ecuaţiilor fundamentale*

Pentru cîmpul termic, fără surse interne de căldură, relaţiile de bază sînt:

— ecuaţia diferenţială fundamentală a conducţiei:

$$c_t \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \text{div}\,(\lambda\ \text{grad}\ t), \qquad (1)$$

relaţie din care se deduce distribuţia temperaturii în timp şi în spaţiu, şi

— legea lui Fourier:

$$\bar{q} = -\lambda\ \text{grad}\ t, \qquad (2)$$

relaţie ce exprimă densitatea fluxului termic.

Pentru cîmpul electric, fără surse interne de electricitate, relaţiile de bază sînt:

— legea conservării sarcinii electrice:

$$c_e \frac{\partial V}{\partial \tau_e} = \text{div}\,(\sigma\ \text{grad}\ V), \qquad (3)$$

relaţie care dă distribuţia potenţialului electric în timp şi spaţiu, şi:

— legea lui Ohm:

$$\bar{J} = -\sigma\ \text{grad}\ V$$

relaţie ce exprimă densitatea curentului electric.

Comparîndu-se relaţiile (1) şi (3), apoi relaţiile (2) şi (4) se constată existenţa unor analogii între cîmpul termic şi cîmpul electric, analogii ce se manifestă atît în ceea ce priveşte forma ecuaţiilor fundamentale, cît şi între mărimile caracteristice celor două cîmpuri.

În tabelul 1 se prezintă atît semnificaţia simbolurilor utilizate în relaţiile (1), (2), (3) şi (4), cît şi mărimile caracteristice analoage.

Considerînd conductivităţile termică şi electrică constante şi dezvoltînd divergenţele, ecuaţiile (1) şi (3) iau formele:

$$c_t \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \tau \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \qquad (5)$$

şi respectiv:

$$c_e \frac{\partial V}{\partial \tau_e} = \sigma \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \qquad (6)$$

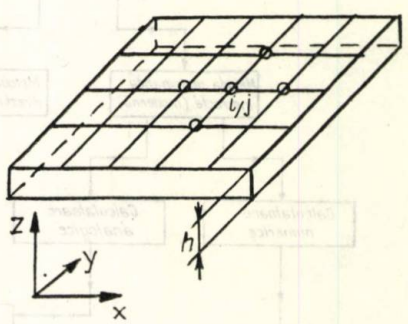


Fig. 2. Cîmp termic bidimensional.

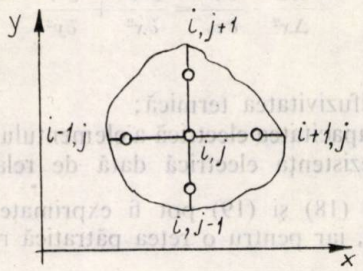


Fig. 3. Celulă de calcul dintr-un cîmp termic bidimensional.

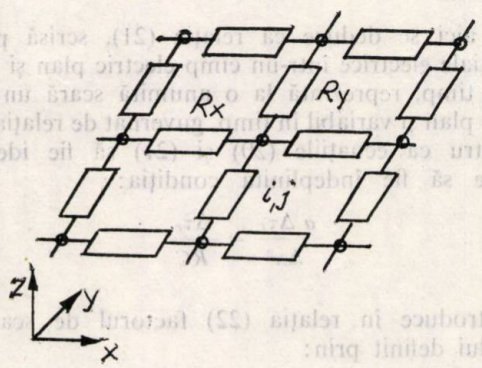


Fig. 4. Model electric bidimensional staţionar.

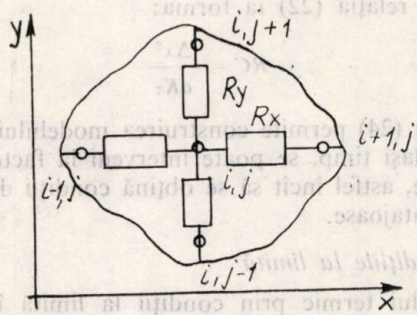


Fig. 5. Celulă de calcul dintr-un cîmp electric bidimensional staţionar.

2. Elemente de bază privind construcţia modelelor electrice

2.1. Regim staţionar

Pentru a se prezenta modul de construcţie a structurii unui model electric se consideră un domeniu termic bidimensional (fig. 2), de grosime „h" constantă şi suficient de mică pentru ca variaţia temperaturii în direcţia axei *Oz* să poată fi neglijată.

Se realizează pe placă o reţea pătratică din care se consideră o celulă de calcul (fig. 3) compusă din nodurile:

$$i,j;\ i-1,j;\ i+1,j;\ i,j-1;\ i,j+1$$

şi, corespunzător acestor noduri, temperaturile:

$$ti,j;\ ti-1,j;\ ti+1,j;\ ti,j-1;\ ti,j+1$$

Presupunînd un proces în regim staţionar:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau_t} = 0 \tag{7}$$

şi avînd domeniul termic bidimensional:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \tag{8}$$

cu condiţiile (7) şi (8), ecuaţia (5) ia forma:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0 \tag{9}$$

Domeniul electric poate fi, de asemenea, o placă, însă este posibil ca modelul electric corespunzător să se realizeze dintr-o reţea de rezistoare electrice (fig. 4), desfăşurată în plan. Se consideră din această reţea o celulă de calcul (fig. 5) compusă din nodurile:

$$i,j;\ i-1,j;\ i+1,j;\ i,j-1;\ i,j+1$$

şi corespunzător acestor noduri potenţialele electrice:

$$V_{i,j};\ V_{i-1,j};\ V_{i+1,j};\ V_{i,j-1};\ V_{i,j+1}$$

Valoarea rezistenţei electrice R din care se realizează reţeaua se determină [6], [9] cu relaţia:

$$R = \frac{1}{\sigma}\,\frac{\Delta x}{\Delta y\ \Delta z} \tag{10}$$

Punînd şi pentru domeniul electric condiţia de regim staţionar şi cum acesta este bidimensional, ecuaţia (6) devine:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0 \tag{11}$$

Ecuaţiile (9) şi (11) sînt ecuaţiile analoage ale celor două cîmpuri. Aceste ecuaţii pot fi exprimate prin diferenţe finite [3] şi iau formele:

$$\frac{t_{i-1,j} + t_{i+1,j} - 2\,t_{i,j}}{\Delta x^2} + \frac{t_{i,j-1} + t_{i,j-1} - 2\,t_{i,j}}{\Delta y^2} = 0 \tag{12}$$

$$\frac{V_{i-1,j} + V_{i+1,j} - 2\,V_{i,j}}{\Delta x^2} + \frac{V_{i,j-1} + V_{i,j-1} - 2\,V_{i,j}}{\Delta y^2} = 0 \tag{13}$$

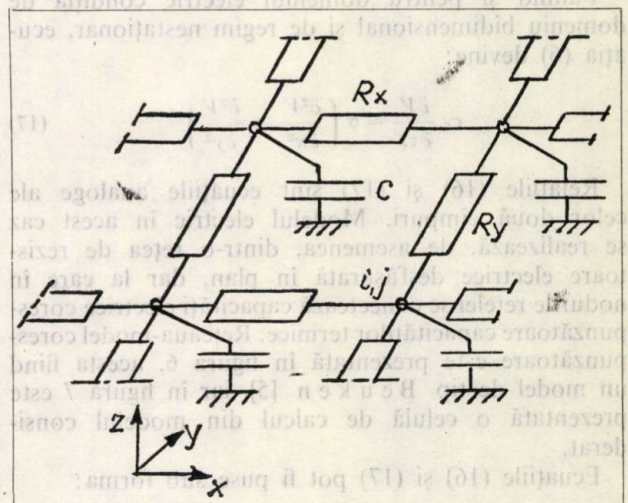


Fig. 6. Model electric bidimensional nestaţionar (tip Beuken).

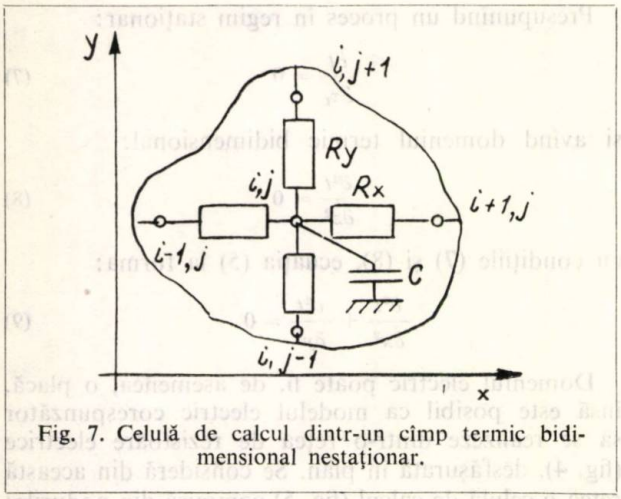


Fig. 7. Celulă de calcul dintr-un cîmp termic bidimensional nestaționar.

Avînd o rețea pătratică:

$$\Delta x = \Delta y$$

din ecuațiile (12) și (13) rezultă:

$$t_{i,j} = \frac{t_{i-1,j} + t_{i+1,j} + t_{i,j-1} + t_{i,j+1}}{4} \tag{14}$$

$$V_{i,j} = \frac{V_{i-1,j} + V_{i+1,j} + V_{i,j-1} + V_{i,j+1}}{4} \tag{15}$$

Relația (15) scrisă într-un cîmp electric plan pentru potențiale reprezintă, la o anumită scară, cîmpul termic plan guvernat de relația (14).

Procedeul descris pentru domeniul bidimensional se poate aplica atît pentru domeniul unidimensional, cît și pentru cel tridimensional.

2.2. Regim nestaționar

Se consideră, de asemenea, un domeniu termic bidimensional (fig. 2) și regimul de transfer de căldură nestaționar, astfel că ecuația (5) ia forma:

$$c_t \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \right) \tag{16}$$

Punînd și pentru domeniul electric condiția de domeniu bidimensional și de regim nestaționar, ecuația (6) devine:

$$c_e \frac{\partial V}{\partial \tau_e} = \sigma \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \tag{17}$$

Relațiile (16) și (17) sînt ecuațiile analoge ale celor două cîmpuri. Modelul electric în acest caz se realizează, de asemenea, dintr-o rețea de rezistoare electrice desfășurată în plan, dar la care în nodurile rețelei se conectează capacități electrice corespunzătoare capacităților termice. Rețeaua-model corespunzătoare este prezentată în figura 6, acesta fiind un model de tip Beuken [5], iar în figura 7 este prezentată o celulă de calcul din modelul considerat.

Ecuațiile (16) și (17) pot fi puse sub forma:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \tag{18}$$

și respectiv:

$$\frac{RC}{\Delta x^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial \tau_e} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \tag{19}$$

în care:

a este difuzivitatea termică;
C — capacitatea electrică a elementului de volum;
R — rezistența electrică dată de relația (10).

Ecuațiile (18) și (19) pot fi exprimate prin diferențe finite, iar pentru o rețea pătratică rezultă:

$$\Delta t_{i,j} = \frac{a\,\Delta\tau_t}{\Delta x^2} (t_{i-1,j} + t_{i+1,j} + t_{i,j-1} + t_{i,j+1} - 4\,t_{i,j}) \tag{20}$$

$$\Delta V_{i,j} = \frac{\Delta\tau_e}{RC} (V_{i-1,j} + V_{i+1,j} + V_{i,j-1} + V_{i,j+1} - 4\,V_{i,j}) \tag{21}$$

De aici se deduce că relația (21), scrisă pentru potențiale electrice într-un cîmp electric plan și variabil în timp, reprezintă la o anumită scară un cîmp termic plan și variabil în timp, guvernat de relația (20).

Pentru ca ecuațiile (20) și (21) să fie identice, trebuie să fie îndeplinită condiția:

$$\frac{a\,\Delta\tau_t}{\Delta x^2} = \frac{\Delta\tau_e}{RC} \tag{22}$$

Se introduce în relația (22) factorul de scară al timpului definit prin:

$$K_\tau = \frac{\tau_t}{\tau_e} = \frac{\Delta\tau_t}{\Delta\tau_e} \tag{23}$$

astfel că relația (22) ia forma:

$$RC = \frac{\Delta x^2}{aK_\tau} \tag{24}$$

Relația (24) permite construirea modelului electric și în același timp, se poate interveni la factorii care îi conține, astfel încît să se obțină condiții de modelare avantajoase.

3. *Condițiile la limită*

Cîmpului termic prin condiții la limită îi pot fi prescrise: distribuția temperaturii pe frontiera domeniului considerat, distribuția fluxului termic prin această frontieră sau combinații ale celor două elemente menționate.

Pentru exemplificare va fi prezentată modalitatea de asigurare a condițiilor la limită de tip Fourier. Aceste condiții prescriu faptul că frontiera unui

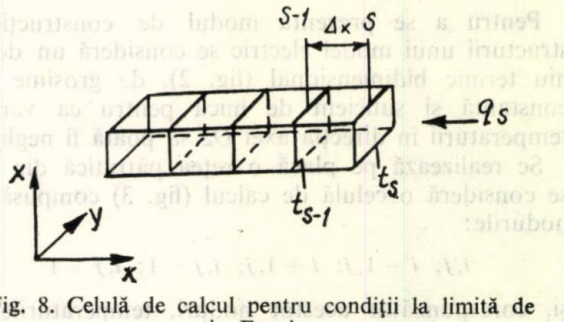


Fig. 8. Celulă de calcul pentru condiții la limită de tip Fourier.

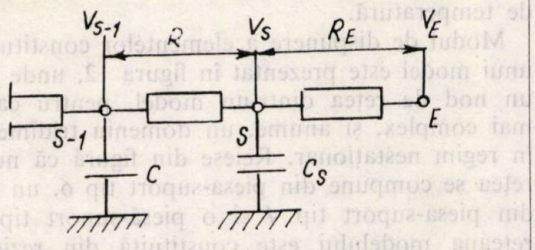


Fig. 9. Model electric pentru condiții la limită de tip Fourier.

domeniu nu modifică valoarea fluxului termic, flux care intervine între fluid și suprafața unui solid, suprafață spălată de acest fluid. Condițiile se pot exprima prin relația:

$$\alpha (t_S - t_E) = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_S \tag{25}$$

în care:

α este coeficientul de transfer termic de suprafață, W/m²·grd;

t_S — temperatura suprafeței corpului;

t_E — temperatura fluidului exterior;

n — normala la frontieră.

Se consideră o celulă de calcul dintr-un domeniu termic unidimensional și în regim nestaționar, așezată la frontiera domeniului (fig. 8). În acest caz, ecuația (18) ia forma:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{26}$$

Se dezvoltă în serie Taylor funcția $t = t(x)$ în punctul:

$$x_{S-1} = x_S - \Delta x$$

și se obține:

$$t_{S-1} = t_S - \Delta x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{S-} + \frac{\Delta x^2}{2} \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}\right)_{S-} \tag{27}$$

unde „S—" are semnificația că elementele care intervin se iau în interiorul domeniului.

Ținînd seamă de relațiile (26) și (27), densitatea fluxului termic prin frontiera domeniului este:

$$q_S = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_S = \lambda \left(\frac{t_S - t_{S-1}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2a} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau_t}\right)_{S-} \tag{28}$$

Cu relația (28), condițiile de tip Fourier devin:

$$\alpha (t_S - t_E) = \lambda \left(\frac{t_S - t_{S-1}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2a} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau_t}\right)_{S-} \tag{29}$$

Modelul electric ce corespunde celulei de calcul din domeniul termic este prezentat în figura 9, unde apar:

E — un nod suplimentar de rețea;

V_E — un potențial electric corespunzător temperaturii fluidului exterior;

R_E — o rezistență suplimentară;

C_S — un condensator electric ce se va conecta în nodul de pe frontieră.

În acest caz, urmărindu-se să se determine R_E și C_S se aplică nodului S prima lege a lui Kircchoff, legea lui Ohm între nodurile S la $S-1$ și S la E, iar condensatorului legea conservării sarcinii electrice [9] și rezultă:

$$\frac{V_E - V_S}{R_E} = \frac{V_S - V_{S-1}}{R} + C_S \frac{\Delta V_S}{\Delta \tau_e} \tag{30}$$

Pentru ca relațiile (29) și (30) să fie identice trebuie îndeplinite condițiile:

$$\frac{1}{\alpha R_E} = \frac{\Delta x}{\lambda R} = \frac{C_S\, 2a}{\lambda\ \Delta x} \cdot \frac{\Delta \tau_t}{\Delta \tau_e} \tag{31}$$

Din prima egalitate (31), rezultă:

$$R_E = R \frac{\lambda}{\alpha \Delta x} \tag{32}$$

valoarea rezistenței suplimentare, iar din a doua egalitate, utilizînd factorul de scară al timpului (23), se obține:

$$C_S = \frac{\Delta x^2}{2a\, RK_\tau} \tag{33}$$

valoarea condensatorului conectat în nodul de pe frontieră.

În cazul regimului staționar nu mai intervin condensatoarele electrice în rețeaua-model și rămîne de aplicat numai rezistența suplimentară.

II. Aplicație experimentală

1. *Prezentarea instalației experimentale*

În lucrare este prezentată instalația experimentală construită în laboratorul catedrei de termotehnică și mașini termice din Institutul politehnic-București [6].

O instalație experimentală pentru modelarea conducției termice prin conducție electrică trebuie să asigure următoarele funcțiuni:

— posibilitatea construcției modelului electric;

— reproducerea procesului;

— reproducerea condițiilor la limită;

— posibilitatea măsurării parametrilor ce intervin.

De asemenea, o astfel de instalație mai trebuie să îndeplinească și următoarele condiții:

— accesibilitate ușoară în orice punct al instalației;

— conservarea, în timp, a valorilor parametrilor ce definesc procesul modelat.

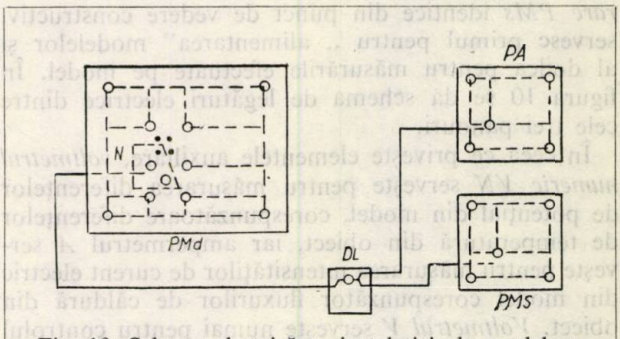


Fig. 10. Schema electrică a instalației de modelare.

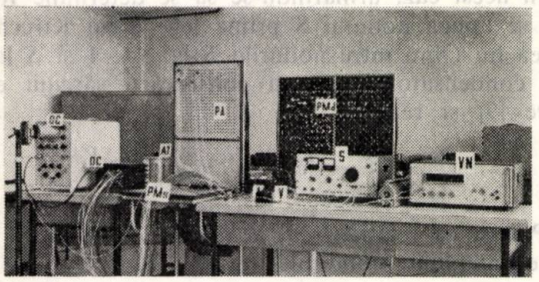


Fig. 11. Instalaţia de modelare (vedere generală).

Instalaţia prezentată are o capacitate de 400 de noduri, iar în forma actuală de construcţie pe instalaţie se pot face modelări din domeniile unidimensional şi bidimensional.

Totodată, instalaţia este prevăzută cu elemente care în viitor, şi cu completările necesare, vor permite şi modelări în domeniul tridimensional.

În figura 10 este prezentată o schemă a instalaţiei, iar în figura 11, o vedere de ansamblu a instalaţiei.

Instalaţia comportă următoarele elemente principale:

PMd — panou pentru modelare;
PA — panou pentru alimentare;
PMs — panou pentru măsurare;
DL — doza de legături.

De asemenea, mai comportă şi o serie de elemente auxiliare, şi anume:

VN — voltmetru numeric; *S* — sursă de alimentare;
DC — distribuitor colector de tensiuni;
AT — autotransformator; *V* — voltmetru;
OC — osciloscop catodic; *A* — ampermetru.

Panoul pentru modelare PMd este locul unde se realizează modelele şi este construit dintr-o placă de pertinax pe care sînt montate trei tipuri de piese-suport notate cu *6*, *4* şi *1*. Pe aceste piese se vor conecta elementele constitutive ale modelelor.

Piesele-suport tip 6 constituie elementul principal din construcţia panoului, ele fiind astfel dispuse, încît să formeze o reţea pătratică, reprezentînd de fapt nodurile reţelei. Piesele-suport tip 4 servesc pentru modele în regim nestaţionar, la acestea conectîndu-se armătura de masă a condensatoarelor electrice. Într-o eventuală dezvoltare a instalaţiei, piesele-suport tip 1 sînt prevăzute pentru modelări în spaţiu tridimensional.

Panoul pentru alimentare PA şi *panoul pentru măsurare PMs* identice din punct de vedere constructiv, servesc primul pentru „ alimentarea" modelelor şi al doilea pentru măsurările efectuate pe model. În figura 10 se dă schema de legături electrice dintre cele trei panouri.

În ceea ce priveşte elementele auxiliare, *voltmetrul numeric VN* serveşte pentru măsurarea diferenţelor de potenţial din model, corespunzătoare diferenţelor de temperatură din obiect, iar ampermetrul *A* serveşte pentru măsurarea intensităţilor de curent electric din model corespunzător fluxurilor de căldură din obiect. *Voltmetrul V* serveşte numai pentru controlul tensiunii de alimentare. *Distribuitorul-colector de tensiuni DC*, în cazul de faţă, este folosit împreună cu *osciloscopul catodic OC*, pentru vizualizarea cîmpului de temperatură.

Modul de dispunere a elementelor constitutive ale unui model este prezentat în figura 12, unde se vede un nod de reţea dintr-un model, pentru cazul cel mai complex, şi anume, un domeniu tridimensional în regim nestaţionar. Reiese din figură că nodul de reţea se compune din piesa-suport tip *6*, un contact din piesa-suport tip *4* şi o piesă-suport tip *1*, iar reţeaua modelului este constituită din rezistoarele pe cele trei direcţii R_x, R_y, R_z şi condensatorul C.

Se menţionează că deşi se modelează în spaţiu, datorită soluţiei constructive adoptate, elementele constituente ale modelelor sînt montate în plan. Reţeaua tridimensională se obţine printr-o legătură electrică realizată între piesa-suport *1* şi nodul corespunzător de pe panoul de modelare următor. Acest fapt conferă instalaţiei caracterul de mijloc de lucru universal.

2. *Consideraţii asupra rezistoarelor electrice*

În principal, structura modelelor se realizează din rezistoare electrice. Se recomandă [5,8] utilizarea de rezistoare cu o precizie relativă de $\pm 1\%$ sau chiar mai înaltă. Pentru a se ridica gradul de precizie a modelelor, în lucrările efectuate, s-au folosit rezistoare chimice de fabricaţie românească, cu puterea de 0,25 W şi cu o precizie relativă de ± 3—$5‰$.

3. *Verificare pe un model considerînd conductivitatea termică constantă*

Pentru a se verifica un procedeu de modelare şi funcţionarea unei instalaţii, se realizează modele

Tabelul 2

TEMPERATURILE CALCULATE „t_c" ŞI TEMPERATURILE MĂSURATE „t_m" ÎN GROSIMEA PERETELUI

p \ M	x, mm	t_c, °C	t_m, °C	$t_c - t_m$
0	0	800	800	0
1	12,5	779,1	777,8	1,34
2	25	758,3	756,9	1,39
3	37,5	737,5	736,1	1,43
4	50	716,6	715,9	0,72
5	62,5	695,9	695,0	0,86
6	75	675,0	674,1	0,91
7	87,5	654,2	653,7	0,30
8	100	633,4	633,9	0,34
9	112,5	612,6	611,5	1,04
10	125	591,8	590,7	1,08
11	137,5	570,9	570,5	0,47
12	150	550,1	548,9	1,17
13	162,5	529,3	528,1	1,21
14	175	508,5	507,2	1,25
15	187,5	487,7	487,0	0,65
16	200	466,8	466,1	0,70
17	212,5	446,0	445,3	0,73
18	225	425,2	424,4	0,78
19	237,5	404,4	403,6	0,82
20	250	383,6	382,7	0,90
21	12,5	343,1	341,9	1,27
22	25	302,7	302,1	0,58
23	37,5	212,2	261,7	0,56
24	50	221,8	221,3	0,52
25	62,5	181,3	180,8	0,49
26	75	140,9	140,4	0,45
27	87,5	100,4	100,0	0,43
28	100	60,0	60,26	—0,26

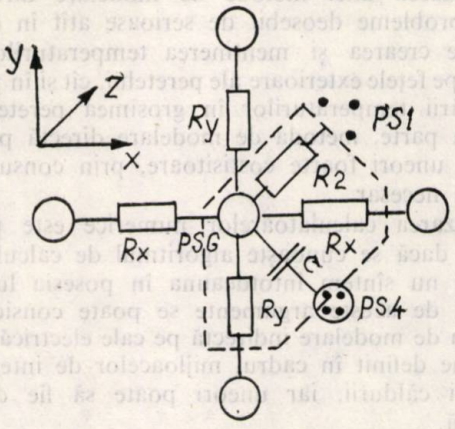


Fig. 12. Elementele componente ale unui nod de rețea.

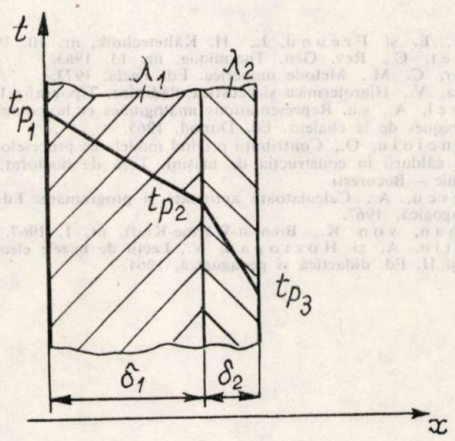


Fig. 13. Distribuția teoretică a temperaturii într-un perete plan admițînd conductivitatea termică constantă.

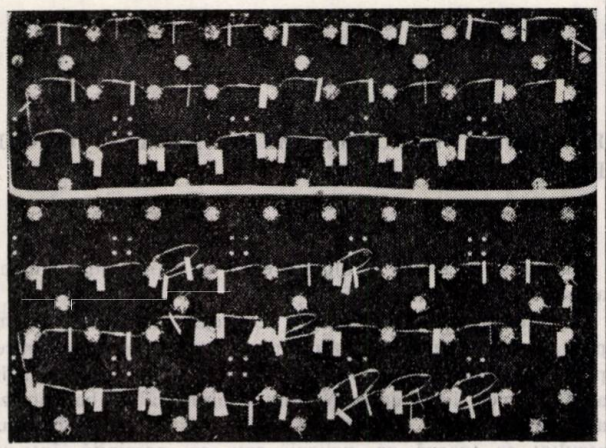


Fig. 14. Model electric pentru un perete plan cu două straturi.

rezolvabile și pe cale analitică, apoi se compară valorile obținute pe cele două căi.

În această lucrare va fi prezentat modelul unui perete plan constituit din două straturi, în regim staționar, avînd cunoscute temperaturile pe fețele exterioare. Pe cale analitică s-au calculat temperaturile „t_c" într-un număr de 28 de puncte considerate în perete. Valorile deduse au fost trecute în tabelul 2, iar distribuția de temperatură în perete este reprezentată grafic în figura 13.

Tot analitic s-a determinat densitatea fluxului termic:

$$q_c = 187{,}72 \text{ W/m}^2$$

Pentru realizarea modelului se parcurg următoarele etape:

— se determină rezistența termică corespunzătoare unui pas din rețea;

— se admite factorul de scară rezistență electrică — rezistența termică definit prin relația:

$$K_{R_e} = \frac{R_e}{R_t} \tag{34}$$

— se determină rezistența electrică corespunzătoare unui pas de rețea;

— se aleg rezistoarele electrice și apoi se construiește modelul electric, care apare așa cum se vede în figura 14.

În continuare se trece la modelarea procesului și se fac măsurări pe model, astfel:

— se stabilește valoarea diferenței de potențial electric prin care se alimentează modelul;

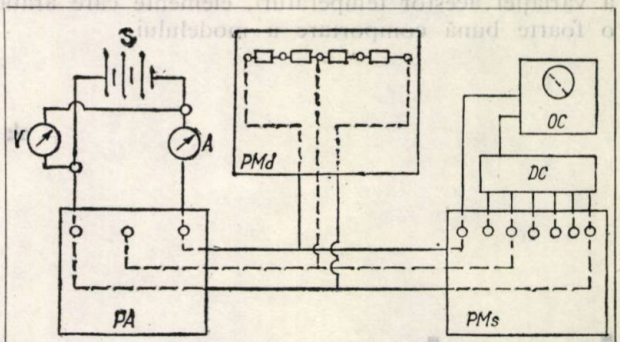


Fig. 15. Sistemul de vizualizare-fotografiere (schemă).

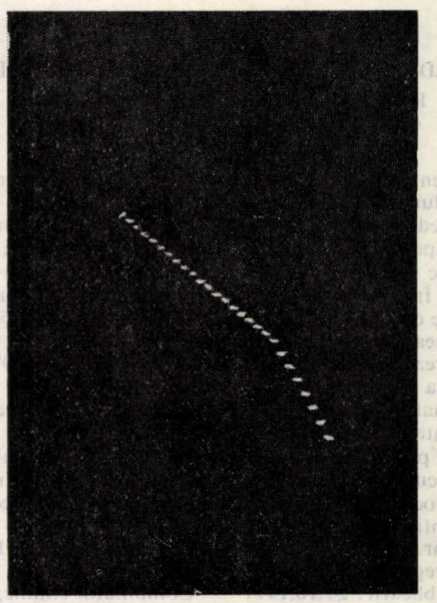


Fig. 16. Distribuția temperaturii într-un perete plan cu două straturi admițînd conductivitatea termică constantă obținută pe model.

— se determină diferența de potențial electric între un nod considerat cu potențial zero și celelalte noduri ale rețelei, apoi se determină intensitatea de curent creată în rețea;

— cu ajutorul factorului de scară temperatură-potențial electric se determină valoarea temperaturii măsurate „t_m" în fiecare nod al rețelei, valori trecute în tabelul 2;

— cu intensitatea de curent electric măsurată se calculează densitatea fluxului termic

$$q_m = 190{,}09 \text{ W/m}^2$$

Distribuția temperaturii în grosimea peretelui a putut fi vizualizată și fotografiată pe osciloscop. Pentru aceasta, s-a utilizat sistemul de vizualizare-fotografiere, a cărui schemă de montaj este prezentată în figura 15, iar distribuția de temperatură apare așa cum se vede în figura 16.

III. Concluzii

Dacă se compară temperatura măsurată cu temperatura calculată (tabelul 2), se obține la cea mai mare diferență abaterea de 0,19%, iar la densitatea fluxului termic abaterea care rezultă este de 1,26%. În același timp, din analiza fotografiei distribuției temperaturii, se poate observa liniaritatea perfectă a variației acestor temperaturi, elemente care arată o foarte bună comportare a modelului.

Utilizarea unei metode de modelare directă ar pune probleme deosebit de serioase atît în ceea ce privește crearea și menținerea temperaturilor constante pe fețele exterioare ale peretelui, cît și în privința măsurării temperaturilor în grosimea peretelui. Pe de altă parte, metoda de modelare directă poate să devină uneori foarte costisitoare, prin consumul de energie necesar.

Utilizarea calculatoarelor numerice este posibilă numai dacă se cunoaște algoritmul de calcul, or se știe că nu sîntem întotdeauna în posesia lui.

Față de aceste argumente se poate considera că metoda de modelare indirectă pe cale electrică are un loc bine definit în cadrul mijloacelor de integrare a ecuației căldurii, iar uneori poate să fie deosebit de utilă.

Bibliografie

1. Blass, E. și Freund, J., H. Kältetechnik, nr. 10, 1962.
2. Bonnet, C., Rev. Gén. Thermique, nr. 13, 1963.
3. Bucur, C. M., Metode numerice. Ed. Facla, 1973.
4. Focșa, V., Higrotermica și acustica clădirilor. Tipografia I.P.I. 1970.
5. Ivernel, A., ș.a. Représentations analogiques et homologiques dans les tehniques de la chaleur. Ed. Dunod, 1965.
6. Mălăncioiu, O., Contribuții privind modelarea proceselor de transmiterea căldurii în construcția de mașini. Teză de doctorat. Institutul Politehnic — București.
7. Petrescu, A., Calculatoare automate și programare. Ed. didactică și pedagogică, 1967.
8. Stephan, von K., Brennst-Wärme-Kraft, nr. 1, 1967, p. 19.
9. Timotin, A. și Hortopan, V., Lecții de bazele electrotehnicii. vol. I și II. Ed. didactică și pedagogică, 1964.

* * *

brevet

PROCEDEU DE RECUPERARE A CUPRULUI DIN APELE REZIDUALE CUPRO-AMONIACALE

BREVET R.S.R. Nr. 62611

Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a cuprului din apele reziduale cupro-amoniacale.

Procedeul, conform invenției, constă în recuperarea cuprului din apele reziduale cupro-amoniacale sub formă de carbonat bazic sau hidroxid de cupru prin barbotare cu bioxid de carbon. În scopul simplificării recuperării cuprului din ape reziduale diluate cu un conținut de cupru de 200—5000 mg/l, se efectuează barbotarea apelor reziduale cu un *p*H 8 . . . 10,5 cu gaz rezidual cu un conținut de 30 . . . 90% CO^2, pînă la reducerea *p*H-ului soluției la 6,5 . . . 7,5, după care precipitatul format se separă și se prelucrează în continuare uzual.

Avantajele procedeului sînt:

— se pot prelucra ape reziduale cupro-amoniocale cu conținut de cupru în cantități variabile și de concentrații diferite;

— procedeul este simplu și economic și nu necesită protecția anticorosivă a utilajelor.

Dosar nr. 73920 Int. C.²: C 22B 15/10
Data înregistrării: 21.02,1973 Titular;
Data publicării: 25.10.1977 Combinatul chimic, Făgăraș,

PROCEDEU DE MODIFICARE CHIMICĂ A POLIAMIDELOR

BREVET R.S.R. Nr. 62930

Invenția se referă la un procedeu de modificare chimică a poliamidelor prin grefare.

Procedeul conform invenției, realizează grefarea pe catena poli-ε-caprolactamei, a unor lanțuri lungi aminometilenice, prin dizolvarea poliamidei împreună cu amina aromatică în acid formic, după care în soluția obținută se barbotează aldehidă formică, gazoasă, la 60° C și, în final, produsul rezultat se toarnă ca peliculă sau se precipită într-un nesolvent.

Prin procedeul descris se obțin polimeri elastici cu proprietăți schimbătoare de ioni.

Avantajul procedeului constă în aceia că este foarte simplu și ușor de realizat.

Dosar nr. 76725 Int. C.²: C 08 G 69/46
Data înregistrării: 22.11.1973 Titular,
Data publicării: 22.11.1977 Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni," Iași

IOAN PEPENAR
ELENA PEPENAR

Comportarea electrochimică a armăturii de oțel zincate în beton

I. Studiul reacției dintre zinc și hidroxidul de calciu

D.C. 669.14.018.8:669.58

The behaviour of high mechanical strength hot-dip galvanized steel wire reinforcement in a solution of $Ca(OH)_2$ has been studied using the potentiodynamic method by plotting anodic polarization curves.
The influence of the condition of specimens surface, immersion time and concentration of zinc — $Ca(OH)_2$ reaction inhibitor has been assessed.

Suprafața armăturii de oțel înglobată într-un beton proaspăt de ciment Portland se află în contact cu electrolitul conținut în porii pietrei de ciment. Se admite că acest electrolit este compus în principal, din soluție saturată de $Ca(OH)_2$, rezultată în procesele de hidratare a componenților mineralogici din cimentul Portland (în special a silicaților de calciu), și are un *p*H de circa 12,6.

În acest mediu alcalin, oțelul este protejat contra coroziunii printr-un fenomen de pasivare. Pasivitatea oțelului în beton este caracterizată prin formarea pe suprafața lui a unei pelicule foarte subțiri, dense și aderente, cu o bună conductibilitate electronică și o conductibilitate ionică redusă, constituită din oxizi ai fierului (Fe_3O_4 și γ-Fe_2O_3).

Totuși, în anumite condiții, starea pasivă a oțelului în beton poate fi distrusă și coroziunea lui devine posibilă [1]. De asemenea, oțelul pentru armături se poate coroda în intervalul de timp de la livrarea acestora și pînă la înglobarea lor în beton.

În scopul prevenirii coroziunii oțelului din armături pînă la înglobarea acestora în beton și apoi pe toată durata exploatării construcției, ideea de a utiliza armături zincate s-a impus într-o serie de țări, fără a se clarifica însă complet comportarea electrochimică a oțelului zincat în beton [2].

Zincarea armăturilor de oțel reprezintă o metodă de protecție eficientă, întrucît zincul, care este mai electronegativ decît fierul, îl protejează catodic pe acesta. Cu toate acestea, în unele țări este interzisă utilizarea oțelului zincat la elemente de construcție din beton precomprimat, ca urmare a riscului fragilizării oțelului de înaltă rezistență mecanică tensionat, datorită hidrogenului degajat în timpul primei faze a reacției dintre zinc și $Ca(OH)_2$.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate la Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor (INCERC) asupra reacției dintre zinc și hidroxidul de calciu.

Comportarea electrochimică a zincului în soluție de $Ca(OH)_2$

Întrucît electrolitul rezultat în primele momente ale hidratării componenților cimentului Portland este constituit în principal din soluție saturată de $Ca(OH)_2$, studierea reacției dintre zinc și $Ca(OH)_2$ este considerată ca fiind esențială pentru prevederea comportării oțelului zincat în beton.

Prin imersia epruvetelor din zinc și oțel zincat în soluție de $Ca(OH)_2$ s-a constatat producerea unei reacții chimice, prin formarea pe suprafața epruvetelor a unui strat subțire de produși de coroziune cristalini, de culoare gri, a cărui grosime nu s-a mărit în timp. Examinarea microscopică a acestor produși de coroziune a pus în evidență existența unor cristale rombice, transparente, iar analiza lor chimică a arătat prezența ZnO (49,13%) și CaO(19,7%)[3]. Cercetarea prin difracție cu raze X a produșilor de coroziune a condus la concluzia că spectrul lor corespunde hidroxizincatului de calciu, cu formula $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$ [3, 4].

Faptul că atît ZnO, cît și $Zn(OH)_2$ pot intra în reacție cu $Ca(OH)_2$, sugerează că prin reacția zincului cu $Ca(OH)_2$ se formează inițial $Zn(OH)_2$ (cu degajare de hidrogen), care se transformă apoi în hidroxizincat de calciu. Schema reacției ar fi următoarea:

$$2\,Zn + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Zn(OH)_2 + 2\,H_2\uparrow$$

$$\frac{2Zn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca\,[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O}{2Zn + Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O + 2H_2\uparrow} \quad (1)$$

Hidroxizincatul de calciu este stabil în aer, nu este atacat de CO_2, eliminarea apei fiind posibilă numai la temperaturi peste 130°C. Cristalizează în sistem monoclinic, avînd constantele rețelei a = 6,384 Å, b = 10,967 Å, c = 5,759 Å, β = 78,08°[4].

Prin utilizarea metodelor electrochimice a fost pusă în evidență pasivitatea zincului și a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$. Astfel, în figura 1 este redată

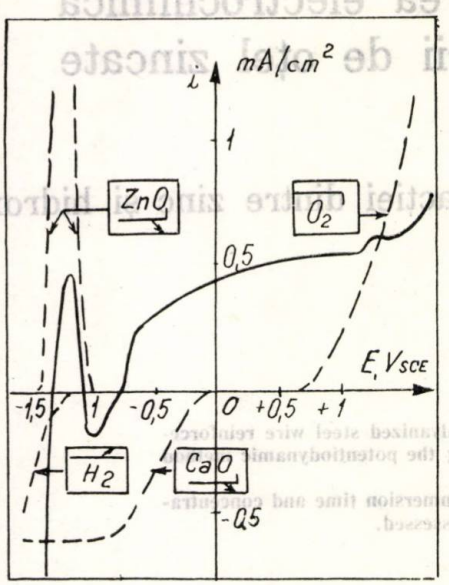


Fig. 1. Curba potențiodinamică globală a zincului în soluție de $Ca(OH)_2$

curba potențiodinamică globală a zincului în soluție de $Ca(OH)_2$, cu reprezentarea curbelor parțiale anodice și catodice [5].

La potențialul de echilibru al zincului, sînt posibile între acesta și soluția de $Ca(OH)_2$, următoarele reacții:

— depunerea ZnO;
— formarea hidroxizincatului de calciu;
— depunerea CaO;
— degajarea hidrogenului.

Pentru evitarea riscului fragilizării oțelului de înaltă rezistență mecanică zincat, datorită hidrogenului degajat în timpul primei faze a reacției între zinc și $Ca(OH)_2$, studiul inhibiției acestei reacții prezintă o deosebită importanță.

Este cunoscut că pentru mărirea rezistenței la coroziune a acoperirilor de zinc se recurge la un tratament superficial de pasivare. În general, această pasivare se realizează în băi de acid cromic sau de bicromați, în prezența unui acid, procesul fiind denumit cromatare.

Pasivarea armăturilor de oțel zincate se poate realiza nu numai prin cromatarea suprafeței metalice, ci și prin utilizarea unui ciment cu un conținut corespunzător de cromați, sau prin introducerea în masa betonului a unei cantități mici de cromați. Prin aceasta, pelicula pasivă de cromați de zinc formată pe suprafața oțelului zincat, împiedică degajarea hidrogenului.

După unele lucrări americane anterioare, bicromatul de potasiu este un inhibitor al reacției dintre zinc și $Ca(OH)_2$ pus în libertate la hidratarea componenților cimentului.

Partea experimentală

Experimentările s-au efectuat pe epruvete din sîrmă de oțel de înaltă rezistență mecanică SBP Φ 4 mm (STAS 6482/2-74), utilizată ca armătură pentru beton precomprimat, zincată termic experimental. Compoziția chimică a oțelului folosit pentru zincare a fost următoarea: C — 0,76%, Si — 0,28%, Mn — 0,73%, S — 0,012%, P — 0,018%, iar structura este constituită din perlită foarte fină cu aspect de troostită, obținută în urma tratamentului de „patentare" aplicat.

Zincarea sîrmei de oțel s-a realizat prin procedeul umed, la temperatura de 450—465°C, baia de zinc topit avînd puritatea de 99,8%. S-a obținut un strat de zinc uniform, cu o grosime medie de 25 microni și o structură caracteristică pentru acoperirile de zinc depuse termic pe oțeluri carbon în general, constituită din 4 faze: gama (Fe_3Zn_{10}) delta ($FeZn_7$), zeta ($FeZn_{13}$) și eta (strat de zinc pur).

Epruvetele din sîrmă de oțel zincat au fost tensionate mecanic la 75% din rezistența medie de rupere (σ_r = 175 kgf/mm²), prin întindere pe cadre metalice rigide și menținerea acestei valori a tensiunii mecanice cu ajutorul unor piese de ancorare speciale [6].

Pentru studiul comportării electrochimice a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$ s-a utilizat metoda potențiodinamică de trasare a curbelor de polarizare.

Trasarea curbelor potențiodinamice anodice și catodice s-a efectuat cu ajutorul unui potențiostat PS-20, prin aplicarea pe electrodul de lucru a unui potențial anodic sau catodic, care crește liniar cu timpul, pornind de la potențialul staționar spre valori mai electropozitive sau mai electronegative. Viteza de variație a potențialului s-a ales de 66,6 mV/min, considerîndu-se că toate punctele curbelor trasate corespund practic unei stări de echilibru.

Electrodul de lucru, sub formă de sîrmă de oțel zincată, a avut o suprafață activă (suprafața laterală) de 5 cm², restul suprafeței fiind izolată cu rășină epoxidică. În afară de circumstanțele particulare, suprafața electrodului de lucru a fost polisată mecanic cu hîrtie metalografică (pînă la o granulație de 800), apoi a fost degresată în benzen și spălată în acetonă. Ca electrod de referință s-a utilizat electrodul de calomel saturat, iar ca electrod auxiliar, un electrod de platină lucioasă cu suprafața de 5 cm².

Pentru înregistrarea curbelor de polarizație s-a utilizat un înregistrator X — Y tip EMG.

Rezultatele obținute prin metoda electrochimică au fost completate prin observații vizuale și prin examinarea epruvetelor la microscopul optic.

Rezultate și discuții

S-a urmărit reactivitatea oțelului zincat, cu stratul de zinc continuu și deteriorat mecanic local, în prezența soluției de $Ca(OH)_2$ și influența bicromatului de potasiu asupra reacției dintre zinc și $Ca(OH)_2$. Încercările s-au efectuat la temperatura camerei.

1. *Reactivitatea oțelului zincat în soluție de* $Ca(OH)_2$

În figura 2 sînt reprezentate curbele potențiodinamice anodice a electrozilor de oțel zincat, în prealabil prepolarizați catodic timp de 2 min la —2V, trasate cu două viteze de variație a potențialului: 20 mV/min și 66,6 mV/min. S-au utilizat electrozi prepolarizați catodic, întrucît în acest mod se îmbunătățește reproductibilitatea măsurătorilor, suprafața electrozilor fiind lipsită de ZnO, care s-ar forma în aer după polisarea lor.

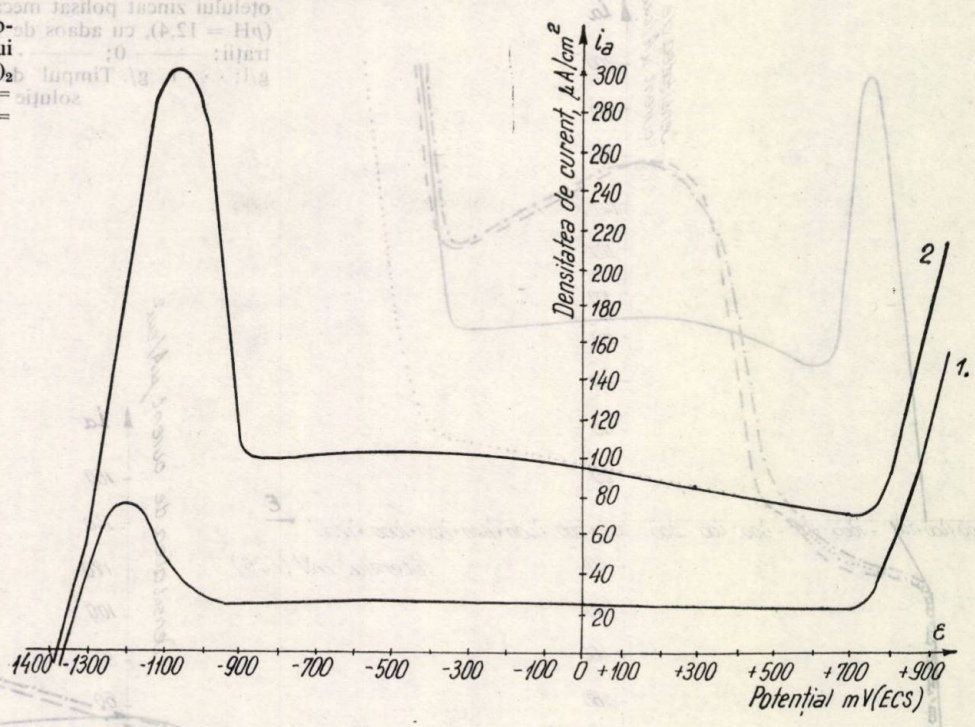


Fig. 2. Curbe potențiodinamice anodice a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,4$): *1* — $d\varepsilon/dt$ = = 20 mV/min; *2* — $d\varepsilon/dt$ = = 66,6 mV/min.

Alura curbelor de polarizare este tipică pentru comportarea unui metal care se pasivează în mediul considerat. Potențialul de coroziune se stabilizează la valori de circa —1400 mV (ECS), valoare care corespunde potențialului de echilibru Zn/ZnO.

Se observă că atît densitatea de curent critică de pasivare (i_p), cît și densitatea curentului în stare pasivă (i_{pp}) au valori mai mici în cazul folosirii unei viteze mai mici de variație a potențialului, datorită existenței unui timp mai mare pentru formarea peliculei pasive pe suprafața acoperirii de zinc.

Dacă se întrerupe trasarea curbei la un potențial mai electropozitiv decît potențialul pasivării totale (domeniul pasiv al curbei), se constată că suprafața electrodului de oțel zincat este acoperită cu produși de coroziune de culoare gri, cristalini, mai mult sau mai puțin strălucitori. După cum s-a arătat, analiza prin difracție cu raze X a stratului superficial corodat, a indicat că acesta nu este constituit din ZnO sau $Zn(OH)_2$, ci din hidroxizincat de calciu $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$, format conform reacției (1).

Într-o lucrare anterioară [7] s-a arătat că, reacția Zn—$Ca(OH)_2$ fiind o reacție de suprafață, viteza de creștere a stratului de hidroxizincat de calciu este influențată de starea suprafeței oțelului zincat și a timpului de păstrare a lui în soluția de $Ca(OH)_2$. Astfel, tendința de pasivizare a suprafeței oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$ se mărește considerabil odată cu creșterea timpului de imersie a electrozilor în soluție și a duratei de expunere a epruvetelor în atmosferă, spre deosebire de oțelul nezincat, a cărui corodabilitate crește prin formarea stratului de rugină în urma coroziunii atmosferice. De asemenea, formarea peliculei pasive de hidroxizincat de calciu pe suprafața oțelului zincat scade considerabil corodabilitatea acestuia în medii care conțin ioni Cl^-.

În figura 3 sînt reprezentate curbele potențiodinamice anodice a electrozilor de oțel zincat, cu stratul de zinc continuu și deteriorat mecanic local, raportul ariilor anodice (zinc) și catodice (oțel) fiind respectiv de 100: 1,50: 1,20: 1 și 5:1, trasate după o păstrare în soluție de $Ca(OH)_2$ timp de 40 zile.

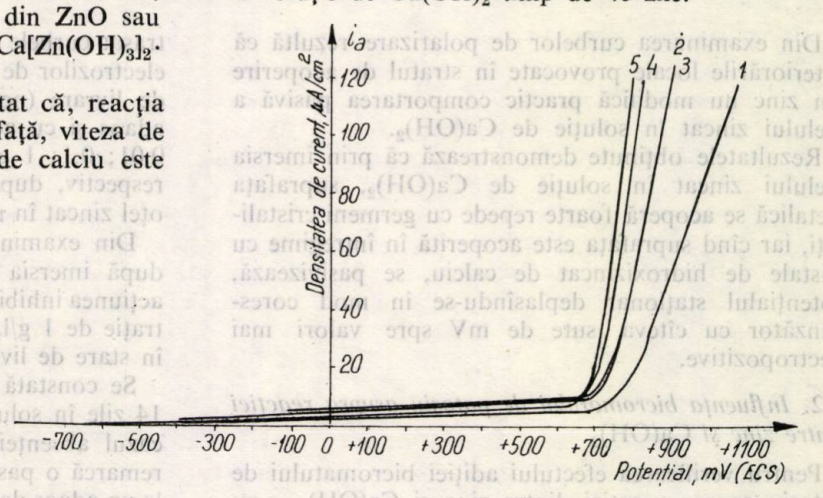


Fig. 3. Curbe potențiodinamice anodice a oțelului zincat, cu stratul de zinc continuu și deteriorat local, în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,6$): *1* — strat de zinc continuu; *2* — *5* — strat de zinc deteriorat (raportul ariilor zinc/oțel, respectiv 100:1, 50: 1,20:1 și 5:1). Timpul de imersie a electrozilor în soluție = 40 zile.

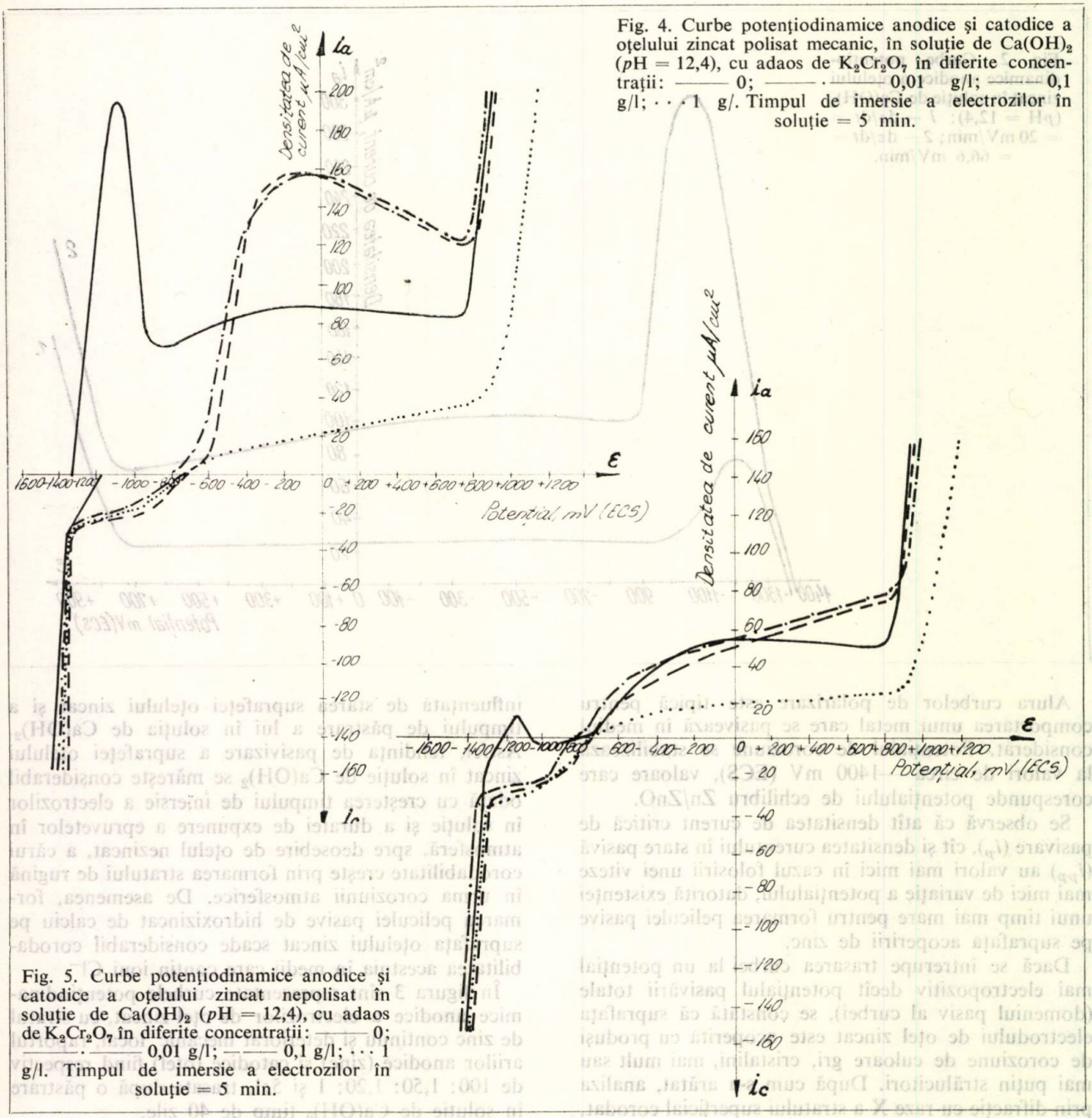


Fig. 4. Curbe potențiodinamice anodice și catodice a oțelului zincat polisat mecanic, în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,4$), cu adaos de $K_2Cr_2O_7$ în diferite concentrații: ——— 0; ——— · ——— 0,01 g/l; ——— 0,1 g/l; · · · 1 g/. Timpul de imersie a electrozilor în soluție = 5 min.

Fig. 5. Curbe potențiodinamice anodice și catodice a oțelului zincat nepolisat în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,4$), cu adaos de $K_2Cr_2O_7$ în diferite concentrații: ——— 0; ——— · ——— 0,01 g/l; ——— 0,1 g/l; · · · 1 g/l. Timpul de imersie a electrozilor în soluție = 5 min.

Din examinarea curbelor de polarizare rezultă că deteriorările locale provocate în stratul de acoperire din zinc nu modifică practic comportarea pasivă a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$.

Rezultatele obținute demonstrează că prin imersia oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$, suprafața metalică se acoperă foarte repede cu germeni cristalizați, iar cînd suprafața este acoperită în întregime cu cristale de hidroxizincat de calciu, se pasivizează, potențialul staționar deplasîndu-se în mod corespunzător cu cîteva sute de mV spre valori mai electropozitive.

2. *Influența bicromatului de potasiu asupra reacției dintre zinc și* $Ca(OH)_2$

Pentru verificarea efectului adiției bicromatului de potasiu asupra reacției dintre zinc și $Ca(OH)_2$, s-au trasat curbele potențiodinamice anodice și catodice a electrozilor de oțel zincat, polisați mecanic și în stare de livrare (nepolisați), în soluție de $Ca(OH)_2$, fără adaos și cu adaos de $K_2Cr_2O_7$ în diferite proporții: 0,01; 0,1; 1 g/l. Curbele s-au trasat după 5 min și respectiv, după 14 zile de la imersia electrozilor de oțel zincat în mediu (fig. 4—7).

Din examinarea curbelor anodice, trasate imediat după imersia electrozilor în soluție, se observă că acțiunea inhibitoare a $K_2Cr_2O_7$ este eficace la o concentrație de 1 g/l, atît pentru oțelul zincat polisat, cît și în stare de livrare (fig. 4 și 5).

Se constată că prin păstrarea electrozilor timp de 14 zile în soluție, aceștia se află în stare pasivă și în cazul absenței inhibitorului (fig. 6 și 7). Totuși, se remarcă o pasivizare completă a oțelului zincat chiar la un adaos de 0,01 g/l $K_2Cr_2O_7$ în soluția de $Ca(OH)_2$.

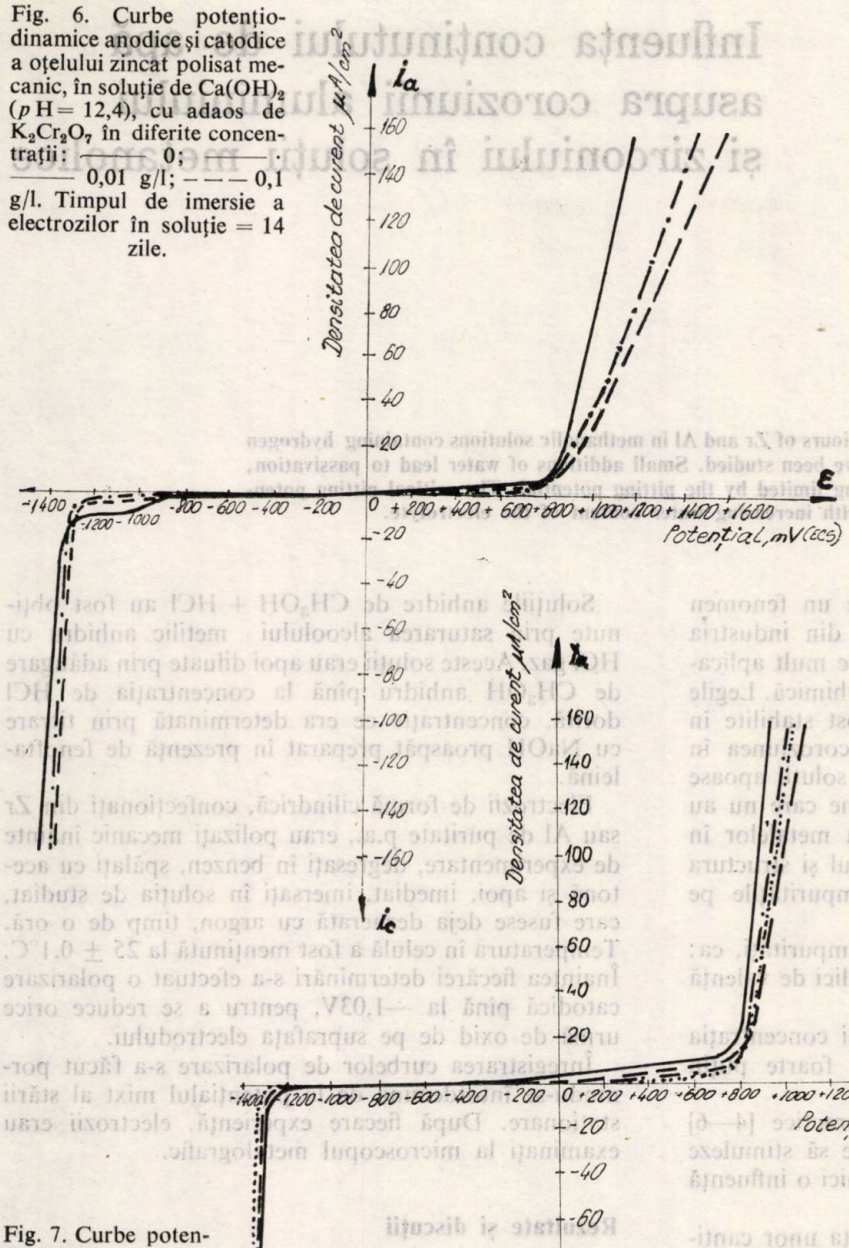


Fig. 6. Curbe potențiodinamice anodice și catodice a oțelului zincat polisat mecanic, în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,4$), cu adaos de $K_2Cr_2O_7$ în diferite concentrații: ——— 0; ——— · ——— 0,01 g/l; — — — 0,1 g/l. Timpul de imersie a electrozilor în soluție = 14 zile.

Fig. 7. Curbe potențiodinamice anodice și catodice a oțelului zincat nepolisat în soluție de $Ca(OH)_2$ ($pH = 12,4$), cu adaos de $K_2Cr_2O_7$ în diferite concentrații: ——— 0; ——— · ——— 0,01 g/l; · · · 0,1 g/l; · · · 1 g/l. Timpul de imersie a electrozilor în soluție = 14 zile.

Concluzii

În soluție de $Ca(OH)_2$, deci și în beton în perioada inițială a prizei și întăririi pietrei de ciment, oțelul zincat se pasivizează prin formarea unei pelicule pasive de hidroxizincat de calciu, de forma $Ca\,[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$, potențialul său staționar deplasîndu-se spre valori mai electropozitive cu cîteva sute de mV. Maximul de activitate al curbei anodice de polarizare corespunde existenței unui strat de $Zn(OH)_2$, care se transformă ulterior în hidroxizincat de calciu.

Tendința de pasivizare a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$ crește cu mărirea duratei de imersie în mediu și prin oxidarea atmosferică a stratului de acoperire din zinc, spre deosebire de oțelul de înaltă rezistență mecanică nezincat, a cărui corodabilitate crește prin formarea unui strat de rugină prin coroziune atmosferică. Formarea peliculei pasive de hidroxizincat de calciu pe suprafața oțelului zincat scade considerabil corodabilitatea acestuia în medii care conțin ioni Cl^-.

Deteriorările locale provocate în stratul de acoperire din zinc nu modifică practic comportarea pasivă a oțelului zincat în soluție de $Ca(OH)_2$.

Degajarea hidrogenului, care se produce în prima fază a reacției zincului cu $Ca(OH)_2$, poate fi evitată prin adăugarea în soluție a unei mici cantități de bicromat de potasiu (concentrație sub 1%).

Bibliografie

1. Pepenar, I., Teodorescu, D. Construcții nr. 2, 1976, p. 56.
2. Pepenar, I. Construcții, nr. 1, 1977, p. 35.
3. Rehm, G., Lammke, A. Betonstein Zeitung, **36**, nr. 6, 1970, p. 360.
4. Schwik, W., Diehl, R. Carpentier, C. D., Nature, **229**, nr. 6, 1971, p. 184.
5. Brachet, M., Raharinaivo, M. A. Matériaux et Construction, 8, nr. 46, 1975, p. 323.
6. Pepenar, I. Studii și cercetări INCERC, nr. 5, 1974, p. 99.
7. Pepenar, I. Influența stării suprafeței oțelului zincat asupra comportării lui electrochimice în beton. Al VII-lea Simpozion de biodeteriorare și climatizare, Galați, 2—4 iunie, 1977.

VIOREL BRÎNZOI
ELENA CONSTANTINESCU

Influenţa conţinutului de apă asupra coroziunii aluminiului şi zirconiului în soluţii metanolice

D.C. 620.193.47:669.713

The polarization behaviours of Zr and Al in methanolic solutions containing hydrogen chloride and water have been studied. Small additions of water lead to passivation, the passivity area being limited by the pitting potential. The critical pitting potential becomes nobler with increasing water content of the electrolyte.

Coroziunea în solvenţi organici este un fenomen nedorit, care, asociat cu alte procese din industria chimică şi petrochimică, limitează foarte mult aplicaţiile materialelor metalice în ingineria chimică. Legile de bază ale dizolvării metalului au fost stabilite în soluţii apoase, şi, deşi, în principiu, coroziunea în solvenţi organici este la fel cu cea din soluţii apoase [1—2], apar totuşi procese şi mecanisme care nu au loc în soluţii apoase [3]. Reactivitatea metalelor în solvenţi organici este influenţată de tipul şi structura compusului organic, precum şi de impurităţile pe care aceştia le conţin.

De obicei, solvenţii organici conţin impurităţi, ca: apă, acizi şi halogenuri ale ionilor metalici de valenţă superioară.

Relaţia dintre viteza de coroziune şi concentraţia impurităţilor, în special apa, a fost foarte puţin studiată.

O examinare atentă a aspectelor practice [4—6] arată că apa în solvenţi organici poate să stimuleze coroziunea, s-o inhibe, sau să nu aibă nici o influenţă asupra coroziunii.

În această lucrare s-a studiat influenţa unor cantităţi mici de apă asupra comportării la polarizare a aluminiului şi zirconiului în soluţii de metanol şi de acid clorhidric.

Aşa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [7], şi în acest caz apa joacă un rol foarte mare în producerea pasivităţii, în lărgirea domeniului pasiv şi în deplasarea potenţialului critic de piting spre valori mai nobile.

Partea experimentală

Curbele de polarizare au fost obţinute prin tehnica potenţiocinetică, viteza de baleiere a potenţialului fiind de 30 mV/min. Celula de lucru şi instalaţia electronică folosite în acest scop au fost descrise într-o lucrare anterioară [7].

Alcoolul metilic anhidru a fost obţinut prin distilarea alcoolului metilic p.a. pe compuşi organomagnezieni. Distilatul obţinut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer, pentru a se testa dacă alcoolul obţinut era anhidru.

Soluţiile anhidre de CH_3OH + HCl au fost obţinute prin saturarea alcoolului metilic anhidru cu HCl gaz. Aceste soluţii erau apoi diluate prin adăugare de CH_3OH anhidru pînă la concentraţia de HCl dorită, concentraţie ce era determinată prin titrare cu NaOH proaspăt preparat în prezenţă de fenoftaleină.

Electrozii de formă cilindrică, confecţionaţi din Zr sau Al de puritate p.a., erau polizaţi mecanic înainte de experimentare, degresaţi în benzen, spălaţi cu acetonă şi apoi, imediat, imersaţi în soluţia de studiat, care fusese deja dezaerată cu argon, timp de o oră. Temperatura în celulă a fost menţinută la 25 $\pm$ 0,1°C. Înaintea fiecărei determinări s-a efectuat o polarizare catodică pînă la —1,03V, pentru a se reduce orice urmă de oxid de pe suprafaţa electrodului.

Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potenţialul mixt al stării staţionare. După fiecare experienţă, electrozii erau examinaţi la microscopul metalografic.

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare a aluminiului pur în metanol anhidru şi în metanol cu concentraţii diferite de apă sînt arătate în figura 1. Din figură se poate vedea că aluminiul este în stare pasivă pînă la un anumit potenţial (V_c'), cînd se produce o creştere foarte rapidă a curentului. Observaţiile microscopice efectuate asupra suprafeţei electrodului au arătat producerea pitingului. Adiţia unor cantităţi mici de apă are ca efect extinderea domeniului pasiv şi, în consecinţă, o deplasare a potenţialului critic de piting (V_c') spre valori mai pozitive. Acest lucru reise în evidenţă şi din tabelul 1. Deci, adiţia unor cantităţi mici de apă duce la o înhibare a procesului de dizolvare anodică a aluminiului, care se manifestă prin lărgirea domeniului pasiv şi deplasarea atît a potenţialului critic de piting, cît şi a potenţialului mixt al stării staţionare spre valori mai pozitive.

Această comportare diferită de cea a aliajelor fierului [7] se poate explica prin faptul că aluminiul este un metal puternic electronegativ, al cărui potenţial-standard este —1,67V. Din această cauză, nu

Tabelul 1

VALORILE POTENȚIALULUI CRITIC DE PITING (V'_c) ȘI ALE POTENȚIALULUI MIXT AL STĂRII STAȚIONARE (V_m) PENTRU Al ÎN SOLUȚII DE CH_3OH + x% H_2O ($x = 1;2;3 \ldots 7$)

Soluția	CH_3OH absolut	CH_3OH + +1% H_2O	CH_3OH + +2% H_2O	CH_3OH + + 3% H_2O	CH_3OH + + 4% H_2O	CH_3OH + +5% H_2O	CH_3OH + + 6% H_2O	CH_3OH + + 7% H_2O
V'_c, mV	−50	+10	+50	+85	+115	+195	+308	+415
V_m, mV	−560	−520	−480	−440	−435	−430	−390	−360

numai oxigenul sau alți agenți oxidanți, dar chiar apa însăși este un agent de pasivare pentru aluminiu, care este în stare pasivă în cele mai multe soluții apoase, atît neutre, cît și slab-acide.

Metanolul, fiind un solvent protic, are proprietatea importantă de a forma molecule asociate prin legături de hidrogen, iar consecința formării acestor legături o constituie procesul de autodisociație, proces ce duce la apariția protonilor solvatați ROH_2^+, care sînt principalii agenți de coroziune. Adiția unor cantități mici de apă duce la extinderea domeniului pasiv, datorită afinității mari a aluminiului față de oxigen, ceea ce are ca urmare stabilizarea filmului pasiv și, în consecință, o rezistență mai mare la atacul agentului corosiv ROH_2^+.

În figura 2 se prezintă curbele de polarizare anodică și catodică ale aluminiului în soluție anhidră de metanol și acid clorhidric. În acest caz nu se observă nici o tranziție activ-pasiv pînă la curenți foarte mari. Efectul creșterii concentrației de acid clorhidric îl constituie deplasarea potențialului de coroziune ($E_{coroziune}$) spre potențiale mai pozitive și o creștere pronunțată a densității curentului de coroziune, care reprezintă de fapt viteza procesului de dizolvare anodică. Prezența acidului clorhidric împiedică formarea filmului pasiv și accelerează procesul de dizolvare anodică, cu atît mai mult cu cît concentrația ionilor de clor este mai mare. Acest lucru este explicabil, întrucît agresivitatea anionilor de halogeni și, în special, a celor de clor în distrugerea filmului pasiv și producerea pitingului sînt foarte puternice. Se presupune că ionii de halogen participă printr-o adsorbție competitivă la reacțiile de la suprafața metal-electrolit, pentru formarea de filme chemosorbite ce satisfac afinitatea suprafeței pentru atomi de oxigen sau molecule de apă [8—9]. Adsorbția specifică a acestor anioni are ca efect reducerea barierei de energie potențială necesară tranziției din faza metalică în soluție, deci o accelerare a procesului de dizolvare anodică.

Figura 3 prezintă curbele de polarizare anodică și catodică pentru aluminiu în soluțiile de CH_3OH + 0,1 N HCl + x%H_2O ($x = 2,5;5;75 \cdots 20$). Adiția diferitelor cantități de apă are ca efect o scădere pronunțată a vitezei de coroziune (fig. 3 și tabelul 2). Micșorarea vitezei de coroziune la adiția diferitelor cantități de

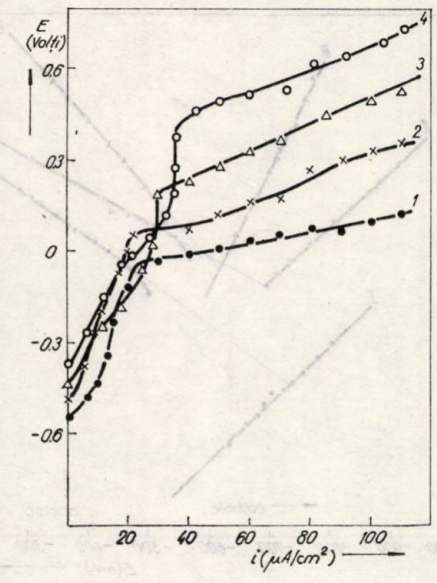


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică pentru Al în CH_3OH cu și fără adaosuri de apă:

1 — CH_3OH anhidru; *2* — CH_3OH + 2% H_2O; *3* — CH_3OH + + 5% H_2O *4* — CH_3OH + 7% H_2O

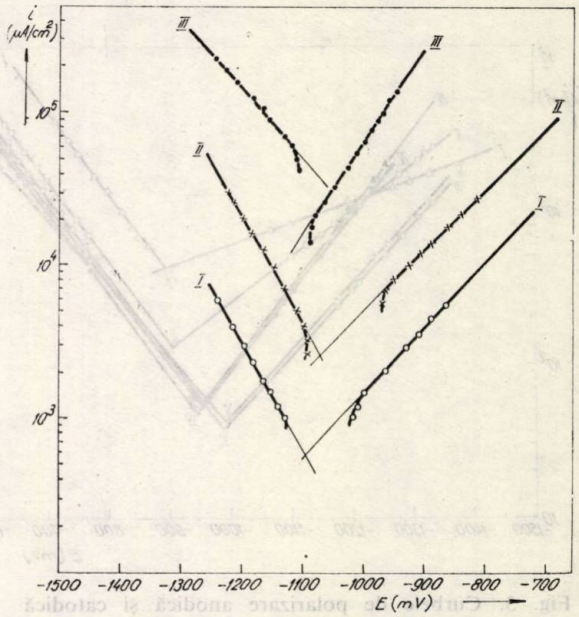


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică și catodică pentru Al în CH_3OH + HCl:

I — CH_3OH + 0,01N HCl; *II* — CH_3OH + 0,1N HCl; *III* — CH_3OH + 1N HCl

Tabelul 2

VALORILE DENSITĂȚII CURENTULUI DE COROZIUNE (i_{cor}) ȘI ALE POTENȚIALULUI DE COROZIUNE (E_{cor}) PENTRU Al ÎN SOLUȚII DE $CH_3OH + HCl + H_2O$

Soluția	CH_3OH + 1N HCl	CH_3OH + 0,1N HCl	CH_3OH + 0,01N HCl	CH_3OH + 0,1N HCl + 2,5% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 5% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 7,5% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 10% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 15% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 20% H_2O
i_{cor}, mA/cm²	32	2,64	0,6	0,43	0,125	0,055	0,047	0,042	0,038
E_{cor}, mV	−1054	−1072	−1095	−792	−805	−850	−845	−890	−890

apă s-ar putea explica pe baza afinității mari a aluminiului față de oxigen, astfel încît la adiția apei aceasta va participa alături de ionii de clor la o adsorbție competitivă la suprafața metal-electrolit, pentru formarea de filme chemosorbite, care în cazul apei protejează suprafața metalului de atacul agentului corosiv (ROH_2^+ și ionul Cl^-) și duce la micșorarea vitezei de coroziune.

Următorul metal tranzițional studiat a fost zirconiul pur, unul dintre cele mai rezistente metale din punct de vedere chimic. Inerția chimică a zirconiului s-ar datora puternicei sale afinități pentru oxigen, cu formarea de filme de oxid protectoare. Dintre anioni, numai fluorul formează o legătură mai puternică cu zirconiul decît oxigenul, astfel că în sisteme apoase zirconiul se dizolvă repede în acid fluorhidric. Pentru studiu, însă, au fost alese medii ce conțin acid clorhidric și nu acid fluorhidric, din cauza dificultăților de manipulare și de folosire a HF.

Deoarece afinitatea zirconiului pentru anioni descrește în ordinea $F^- > O^{2-} > Cl^-$, formarea compușilor solubili de zirconiu cu clorul se poate realiza pe două căi:

a) prin varierea potențialului la interfața metal/soluție;

b) folosind sisteme neapoase.

În acest studiu s-a folosit, însă, dizolvarea electrolitică a zirconiului în soluții de metanol cu acid clorhidric, care reprezintă, de fapt, o combinare a celor două metode.

Curbele de polarizare anodică și catodică ale zirconiului în soluție anhidră de metanol și acid clorhidric sînt prezentate în figura 4. Nu s-a observat nici o tranziție activ-pasiv pînă la potențiale de + 2.0V. Creșterea concentrației acidului clorhidric duce la creșterea vitezei de coroziune (tabelul 3). Prezența acidului clorhidric împiedică formarea filmului pasiv și accelerează procesul dizolvării anodice. S-a arătat mai înainte că, pe curbele de polarizare a zirconiului obținute folosind soluții anhidre de $CH_3OH + HCl$, nu există nici o tranziție activ-pasiv și, deci, este vorba de un proces de dizolvare activă a zirconiului,

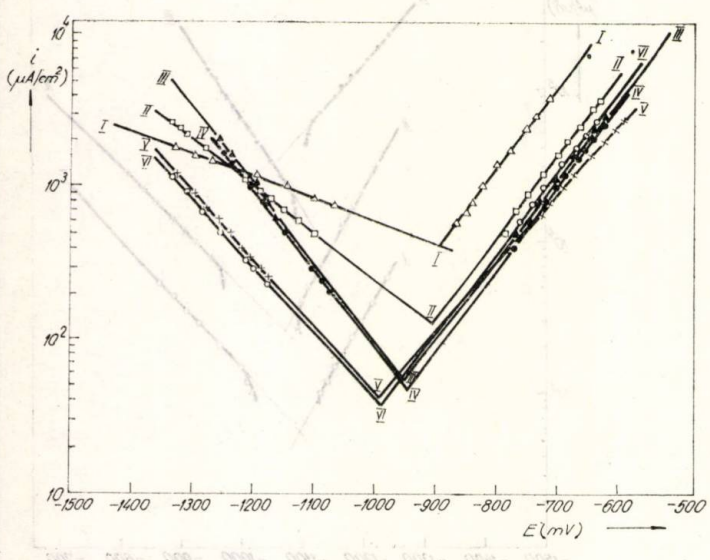


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică și catodică pentru Al în $CH_3OH + HCl + H_2O$:
I — CH_3OH + 0,1N HCl + 2,5% H_2O; *II* — CH_3OH + 0,1N HCl + 5% H_2O; *III* — CH_3OH + 0,1N HCl + 7,5% H_2O; *IV* — CH_3OH + 0,1N HCl + 10% H_2O; *V* — CH_3OH + 0,1N HCl + + 15% H_2O; *VI* — CH_3OH + 0,1N HCl + 20% H_2O.

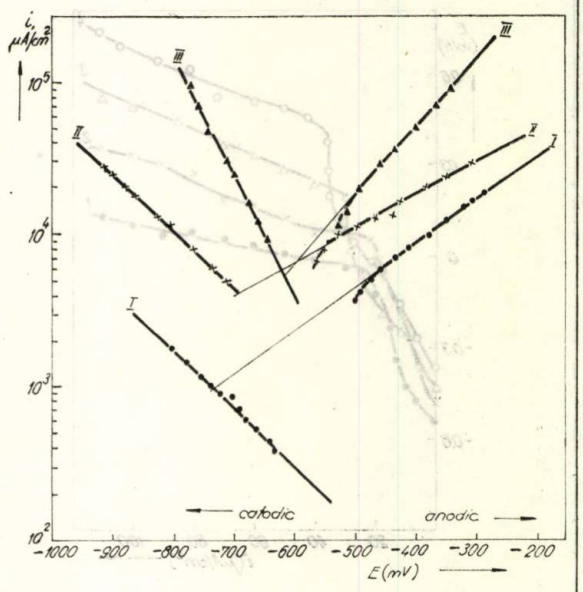


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică și catodică pentru Zr în $CH_3OH + HCl$:
I — CH_3OH + 0,01N HCl; *II* — CH_3OH + 0,1N HCl; *III* — CH_3OH + 1N HCl.

care s-ar putea exprima prin următoarea reacție globală:

$$Zr + 4HCl \rightarrow ZrCl_4 + 2H_2 \quad (1)$$

Reacția (1) poate fi divizată, la rîndul ei, în două reacții: una reprezentînd o oxidare (2) și cealaltă o reducere (3):

$$Zr + 4Cl^- \rightarrow ZrCl_4 + 4e^- \quad (2)$$

$$4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2 \quad (3)$$

Vitezele reacțiilor (2) și (3), respectiv i_a și i_c, exprimate în funcție de densitatea de curent și supratensiune, sînt date de ecuațiile:

$$i_a = i'_0 \exp\left(\frac{1}{b_a}\,\eta\right) \quad (4)$$

și:

$$i_c = i'_0 \exp\left(-\frac{1}{b_c}\,\eta\right) \quad (5)$$

unde η reprezintă supratensiunea, b_a și b_c — constante și i'_0 — viteza de reacție la supratensiune zero, cînd vitezele reacției anodice (2) și ale celei catodice (3) sînt egale. Densitatea de curent, I, ce trece prin celulă va fi dată de diferența dintre vitezele reacției (2) și (3), astfel:

$$I = i_a - i_c = i'_0\left[\exp\left(\frac{1}{b_a}\,\eta\right) - \exp\left(-\frac{1}{b_c}\,\eta\right)\right] \quad (6)$$

Tabelul 3

VALORILE DENSITĂȚII CURENTULUI DE COROZIUNE (i_{cor}) ȘI ALE POTENȚIALULUI DE COROZIUNE (E_{cor}) PENTRU Zr ÎN SOLUȚII DE CH_3OH + HCl

Soluția	CH_3OH + + 1N HCl	CH_3OH + + 0,1N CHl	CH_3OH + 0,01N HCl
i_{cor}, $\mu A/cm^2$	$5{,}5 \cdot 10^3$	$4{,}2 \cdot 10^3$	$0{,}96.10^3$
E_{cor}, mV	−615	−690	−735

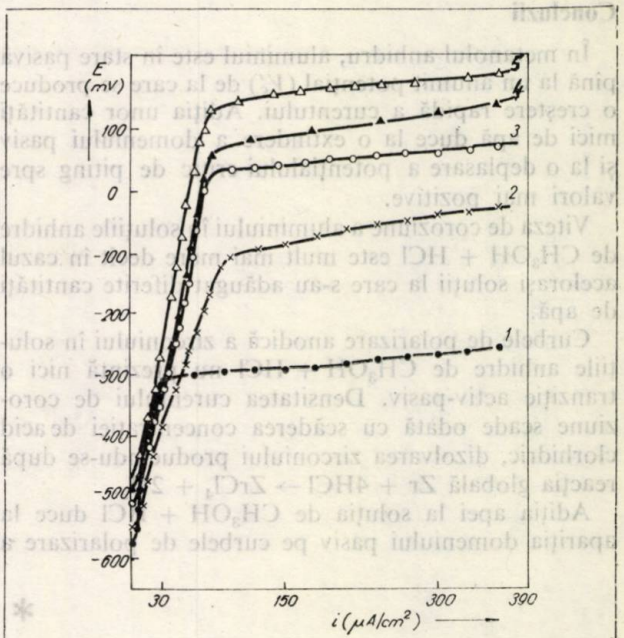


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică pentru Zr în CH_3OH + HCl + H_2O:
1 — CH_3OH + 0,1N HCl + 2,5% H_2O; *2* — CH_3OH + 0,1N HCl + 5% H_2O; *3* — CH_3OH + 0,1N HCl + 7,5% H_2O; *4* — CH_3OH + 0,1N HCl + 12,5% H_2O; *5* — CH_3OH + 0,1N HCl + + 15% H_2O.

Această formă particulară a ecuației dă valori negative pentru I cînd zirconiul este catodul celulei și valori pozitive, cînd este anodul celulei [10].

Se presupune că și în cazul aluminiului în soluții anhidre de CH_3OH + HCl dizolvarea se produce după un mecanism similar. S-a studiat, apoi, comportarea la polarizare a zirconiului în soluție de CH_3OH + + 0,1N HCl + x% H_2O (x = 2,5; 5; 7,5; ··· 20). Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 5 și în tabelul 4. Spre deosebire de soluția anhidră de CH_3OH + 0,1N HCl, cînd nu exista nici o tranziție activ-pasiv, acum se produce pasivarea zirconiului și reiese clar că apa este responsabilă de producerea pasivității. Deci, oxigenul necesar producerii filmului pasiv provine de la moleculele de apă [11]. Creșterea concentrației apei duce la o regiune pasivă mai mare, în care curentul este independent de potențial. La un anumit potențial (potențial critic de piting), ionii de clor sînt adsorbiți destul de puternic pentru a deplasa moleculele de apă adsorbite și a penetra filmul pasiv, producînd o creștere pronunțată a curentului anodic de dizolvare — are loc coroziunea în piting.

Tabelul 4

VALORILE POTENȚIALULUI CRITIC DE PITING (V'_c) ȘI ALE POTENȚIALULUI MIXT AL STĂRII STAȚIONARE (V_m) PENTRU Zr ÎN SOLUȚII DE CH_3OH + HCl + H_2O

Soluția	CH_3OH + + 0,1N HCl + + 2,5% H_2O	CH_3OH + + 0,1N HCl + 5% H_2O	CH_3OH + +0,1N HCl + + 7,5% H_2O	CH_3OH +0,1N HCl + 10% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 12,5% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 15% H_2O	CH_3OH + 0,1N HCl + 20% H_2O
V'_c, mV	−314	−110	+25	+40	+65	+130	+425
V_m, mV	−580	−550	−512	−500	−484	−475	−475

Concluzii

În metanolul anhidru, aluminiul este în stare pasivă pînă la un anumit potențial (V_c) de la care se produce o creștere rapidă a curentului. Adiția unor cantități mici de apă duce la o extindere a domeniului pasiv și la o deplasare a potențialului critic de piting spre valori mai pozitive.

Viteza de coroziune a aluminiului în soluțiile anhidre de $CH_3OH + HCl$ este mult mai mare decît în cazul aceloraşi soluții la care s-au adăugat diferite cantități de apă.

Curbele de polarizare anodică a zirconiului în soluțiile anhidre de $CH_3OH + HCl$ nu prezintă nici o tranziție activ-pasiv. Densitatea curentului de coroziune scade odată cu scăderea concentrației de acid clorhidric, dizolvarea zirconiului producîndu-se după reacția globală $Zr + 4HCl \rightarrow ZrCl_4 + 2H_2$.

Adiția apei la soluția de $CH_3OH + HCl$ duce la apariția domeniului pasiv pe curbele de polarizare a zirconiului. Creșterea concentrației apei duce la extinderea domeniului pasiv și la deplasarea potențialului critic de piting spre valori mai pozitive. Se admite că oxigenul necesar producerii filmului pasiv provine de la moleculele de apă.

Bibliografie

1. Heitz, E. Werkst u. Korr. **21**, 1970, p. 360.
2. Heitz, E., Hukovic, M. și Maier, K. H. Werkst U. Korr., **16**, 1965, p. 178.
3. Heitz, E. și V. Meysenbug, C. M. Werkst. u. Korr, **16**, 1965, p. 178.
4. Heitz, E. Corrosion of Metals in Organic Solvents, Adv. in Corr. Science Technol. (Ed. STaehle), **4**, Fontana, 1974.
5. Schwabe, K. și Schmidt, W. Corros. Sci. **10**, 1970, p. 143.
6. Dillon, S. P. Mater. Prot. **4**, 1965, p. 20.
7. Brînzoi, V. și Constantinescu, E. Rev. Chim. **28**, 1977, p. 566.
8. Uhling, H. H., Bond, P. și Feller, H. J. Electrochim. Soc. **110**, 1963, p. 650.
9. Stolica, N. D. și Uhling, H. H. J. Electrochem. Soc. **110**, 1968, p. 1 215.
10. Bockris, J. O' M., „Modern Aspects of Electrochemistry", **1**, cap. 4, Butterworth, London, 1954.
11. Mansfeld, F. J. Electrochem. Soc. **118**, 1971, p. 1 412.

* * *

recenzie

* * * Die chemische Industrie in der B. R. Deutschland. **Industria chimică în R. F. Germania.** Chemische Industrie-Verlag, Düsseldorf, 1977, 754 pag.

Acest volum a fost tipărit cu prilejul împlinirii unui secol de la înființarea asociației industriei chimice germane în toamna anului 1877 și de la apariția primului număr al revistei „Chemische Industrie".

În prima parte a acestui număr jubiliar, de-a lungul a 165 de pagini se prezintă cooperarea europeană în domeniul industriei chimice, direcțiile de cercetare ale industriei chimice în domeniul ocrotirii sănătății, a nutriției, a protecției mediului înconjurător și a găsirii unor noi materiale pentru construcția utilajelor chimice, introducerea proceselor biologice în industria chimică, rolul economic al proceselor catalitice în producția industrială, avantajele electrochimiei în industrie, cercetările fundamentale recente în sistemele multifaze, proprietăți și posibilități de utilizare ale stărilor supercritice, procese de temperaturi înalte, procese în concentrații de părți la milion, rolul industriei chimice și a tehnologiei de proces în prelucrarea combustibililor nucleari, protejarea mediului înconjurător prin folosirea de procedee tehnologice adecvate, metode noi de cercetare și studiu a tehnologiei chimice, tendințe și perspective în construcția de utilaje și instalații pentru industria chimică, statistica industriei chimice etc.

Partea doua a volumului cuprinde de-a lungul a 437 pagini 211 monografii, cuprinzînd tot atîtea firme grupate în următoarele secțiuni:

— industria chimică de bază și a intermediarilor;

— materiale plastice și cauciucuri sintetice;

— fibre chimice;

— coloranți, adezivi și produse auxiliare;

— lacuri și vopsele, produse chimice pentru construcții;

— produse chimice pentru agricultură;

— industria de medicamente;

— agenți de spălare, produse cosmetice;

— gaze tehnice și produse chimice de mic tonaj.

În afara celor 9 secțiuni în care firmele producătoare de produse chimice au fost grupate după profilul lor, sînt prezentate marile companii care produc mărfuri aparținînd mai multor grupe, arătîndu-se activitatea și profilul de producție din cadrul grupei de produse respective. În această amplă monografie a industriei chimice vest-germane mai sînt enumerate întreprinderile care se ocupă exclusiv cu comerțul de produse chimice; firmele specializate în construcții de utilaje chimice și în livrarea de instalații pentru industria chimică; firmele care se ocupă cu o serie de servicii necesare industriei chimice ca transport, depozitare, finanțare, asigurări, programe de calcul de proces, expoziții etc.

Monografia este continuată cu partea a treia, care cuprinde ample rezumate în limba engleză a acestor firme. De-a lungul a 94 de pagini se prezintă pentru fiecare firmă în parte, principalele produse, instalațiile pe care le deține și capacitățile de producție, precum și direcțiile de dezvoltare a producției de profil împărțite în aceleași grupe ca și în partea a doua a volumului.

În partea a patra se prezintă pentru firmele enunțate în partea a doua a volumului în ordine alfabetică denumirea firmelor, adresele acestora, numele conducătorilor, profilul de producție sumar, capitalul de bază, cifra de afaceri în anul 1976 și alte informații de primă necesitate în comerțul cu produse chimice.

Partea a cincea și ultima a acestui număr jubiliar cuprinde două indexuri alfabetice pe produse, unul în limba germană și altul în limba engleză în care, la fiecare produs sau grupă de produse chimice, de operații folosite în industria chimică sau de servicii aferente acestei ramuri industriale, se găsesc trimiteri la paginile din partea a doua a lucrării, respectiv la monografiile firmelor producătoare, pentru a mări operativitatea consultării acestei ample monografii.

Prin ținuta tehnico-științifică a materialelor de sinteză din partea întîi și prin ampla monografie a industriei chimice din partea a doua a acesteia, volumul constituie o oglindă reușită a industriei chimice vest-germane și un instrument de informare a activității acesteia.

M. LOEBEL

* * *

OVIDIU GEORGESCU
GHEORGHE NICULAE
SIMION DRĂGAN

Aspecte privind influența conținutului de fenol din apele reziduale asupra concentrației în oxigen și a *p*H-ului

D.C. 628.543:547.562.1

Some laboratory test results concerning the influence of an increased phenol content on the *p*H and dissolved oxygen concentration in the waste water subject to chemical and biological treatments are presented. The paper reports that an increased dissolved oxygen concentration is observed with an increased phenol content and some modification in the *p*H range. It has been found that in the presence of phenol the biochemical processes are still going on.

În instalațiile din industria petrochimică rezultă ape cu impurificatori care influențează procesele biochimice ale nămolurilor active din instalațiile de tratare chimico-biologică.

Dat fiind faptul că apele uzate au o compoziție deosebit de complexă și variabilă în timp, se poate presupune că, pe lîngă componenții curenți, pot exista și o serie de compuși de forma combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale care fixează reversibil oxigenul [1, 2, 10, 11].

Un alt constituent important al apelor din aerotancuri îl constituie masa de plancton ce se poate dezvolta. În cloroplaste (organite care sînt prezente în celulele plantelor verzi) are loc, sub influența luminii, scindarea moleculei de apă în speciile reactive $H^{\cdot}$ și $HO^{\cdot}$ [3, 4]:

$$H_2O \xrightarrow{h\upsilon} H^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

Prin absorbția luminii, molecula de clorofilă trece într-o stare excitată, energetic superioară, în care este capabilă de a reacționa cu apa și de a o scinda într-un radical reducător $H^{\cdot}$ (din molecula NADPH-nicotinamidadenindinucleotid fosfat) și într-un radical oxigenat $HO^{\cdot}$. Acești radicali intră într-o serie de reacții extrem de complexe în urma cărora se formează o moleculă de oxigen și un glucid.

Pentru menținerea echilibrului electronic, ionul HO^- donează un electron conform reacției [3]:

$$2HO^- - 2e^- = 2(HO) = 1/2\, O_2 + H_2O.$$

În cele ce urmează, se prezintă unele rezultate obținute în laborator privind influența conținutului mărit de fenol asupra *p*H-ului și concentrației în oxigen dizolvat în apele reziduale, care se tratează într-o instalație de epurare chimico-biologică a apelor reziduale.

Tehnica de lucru

Pentru determinarea concentrației de O_2 din apele cu conținut variabil de fenol s-a utilizat o celulă electrochimică asamblată în oximetrul WTW-Oxi 39. Celula de măsurare a oxigenului constă dintr-un sistem de electrozi: anod de Ag-gel KCl-catod de Au, care este separat de mediul de măsurare printr-o membrană de material plastic ce permite trecerea oxigenului. La introducerea celulei în mediul cu oxigen, diferența de presiune duce la difuziunea oxigenului prin membrană. Oxigenul, venind în contact cu catodul, influențează procesul de polarizare.

Reacțiile care au loc la cei doi electrozi:

$$Au + O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow Au + 4HO^-, \text{ la catod}$$

$$2Ag + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl + 2e^- \text{ la anod}$$

$$2Ag + 2HO^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^-$$

dau naștere unui curent electric direct proporțional cu presiunea parțială a oxigenului prezent în proba măsurată.

Conținutul în oxigen, din apă, depinde de temperatură, presiune și salinitatea apei. De aceea, valoarea etalonată a aparatului se multiplică cu factorii de corecție P/760, unde P este presiunea barometrică locală și $(1—0{,}0048.K)$, unde K este conținutul de săruri în proba supusă măsurării. Concentrația în săruri s-a determinat prin măsurarea conductibilității electrice. Astfel, la 1500 μs/cm corespund 1000 mg sare/l.

Pe aceste principii se bazează și aparatele cu care se determină oxigenul în instalația de tratare chimico-biologică și anume la treptele biologice.

Pentru determinarea valorii *p*H-ului s-a utilizat un *p*H-metru digital tip *p*H 610E-WTW.

Date experimentale și discutarea lor

În laborator, s-a determinat conținutul în oxigen și *p*H-ul probelor de ape reziduale prelevate dintr-o instalație de tratare chimico-biologică a apelor reziduale (fig. 1) impurificate cu concentrații variabile de fenol. Rezultatele sînt discutate comparativ cu acelea

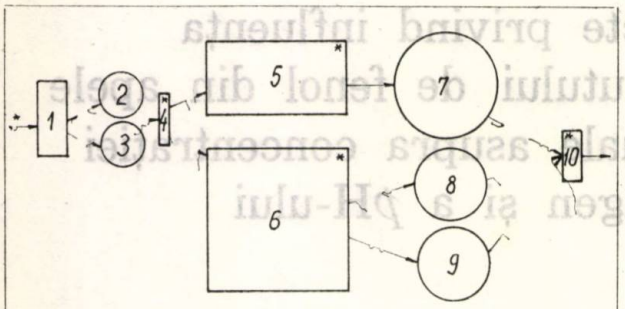


Fig. 1. Schema de principiu a instalației ECBAR cu punctele de prelevare a probelor.
1 — floculator; *2* — decantor flotator I; *3* — decantor flotator II; *4* — cămin repartiție; *5* — aerotor I; *6* — aerotor II; *7* — decantor secundar I; *8* — decantor secundar II; *9* — decantor secundar III; *10* — bazin control ape epurate; * locul de prelevare probe.

obținute prin măsurători asemănătoare în apa distilată și de canal.

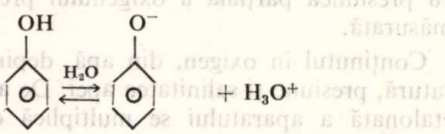
În figura 2 se prezintă curbele de variație a conținutului în oxigen și a *p*H-ului apei distilate, apei de canal și apei reziduale prelevate în amonte de instalația ECBAR (epurare chimico-biologică a apelor reziduale), funcție de concentrația în fenol.

Atît la apa distilată, cît și la apa de canal, se observă o creștere a *p*H-ului prin mărirea progresivă a conținutului de fenol pînă la 100 mg/l, după care creșterea cantității de fenol duce la scăderea *p*H-ului, iar conținutul în oxigen scade cu mărirea dozei de fenol.

Aceste variații se pot explica prin caracterul fenolului și combinațiilor existente în apă, precum și a acelora care rezultă în urma reacției lor cu fenolul.

Fenolii au caracter slab acid. Fenolul avînd constanta de ionizare $K = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ este un acid mai slab decît acidul carbonic și hidrogenul sulfurat și mult mai slab decît acizii organici carboxilici, dar considerabil mai tare decît alcoolii monohidroxilici [5].

Cu toate că are o constantă de ionizare foarte mică, în soluție apoasă există echilibrul:



Ionii de hidroxoniu conferă caracter slab acid fenolului.

Este posibil, ca la concentrații mici de fenol, pînă la 100 p.p.m. acesta să se combine cu alcaliile din apă, formînd fenoxizi care sînt parțial hidrolizați în soluție apoasă. Din această cauză soluțiile fenoxizilor au reacție bazică. La concentrații mai mari în fenol, peste 100 p.p.m. caracterul acid al apei crește, atît datorită excesului de fenol introdus, cît și fenolului pus în libertate prin acțiunea bioxidului de carbon asupra fenoxizilor.

În apa de canal și distilată, la concentrații mari de fenol, concentrația în oxigen scade ca urmare a micșorării solubilității oxigenului în apă.

La apa reziduală industrială are loc o creștere atît a *p*H-ului, cît și a conținutului de oxigen prin mărirea concentrației de fenol. La 100 p.p.m. fenol, *p*H-ul crește de la 6,02 la 6,79, deci cu 12,7%, iar conținutul în oxigen crește de la 6,2 p.p.m. la 7,49 p.p.m., deci cu 20,8%. Începînd de la 100 p.p.m. fenol introdus, variațiile sînt mai mici. La 1000 p.p.m. fenol, *p*H-ul ajunge la 6,94, iar conținutul în oxigen la 7,9 p.p.m. De menționat că această apă mai conține, în afară de fenol: 16,1—29,3 mgS/l; 76—160 mg suspensii/l; 79—234 mg produse petroliere/l și substanțe organice (CCO—Cr = 1100—1400 mg/l; CBO_5 = 650—850 mg/l).

În figura 3 se prezintă variația conținutului în O_2 și *p*H-ului apei care intră în treapta biologică, la creșterea conținutului în fenol la 10 000 mg/l.

În timp ce *p*H-ul scade, cu mărirea cantității de fenol, conținutul în oxigen crește mai accentuat, pînă la 1 000 p.p.m. fenol, decît de la 1000 p.p.m. la 10 000 p.p.m. fenol. Astfel, *p*H-ul apei scade la 100 p.p.m. fenol, cu 8,52%, iar la 1000 p.p.m. cu 15,13%, în timp ce între 1 000 p.p.m. și 10 000 p.p.m. fenol, *p*H-ul scade numai cu 10,6%. Conținutul în oxigen crește la 100 p.p.m. fenol cu 9,6%, iar la 1 000 p.p.m. fenol, cu 11,51%. Între 1 000 p.p.m. și 10 000 p.p.m. fenol, concentrația în oxigen crește cu 3,8%.

În tabelele 1 și 2 sînt prezentate valorile conținutului de oxigen și *p*H-ului din apele prelevate din primul bazin de oxidare biologică, respectiv din al doilea bazin de oxidare biologică, în care s-au introdus cantități mărite de fenol 10—10 000 p.p.m.

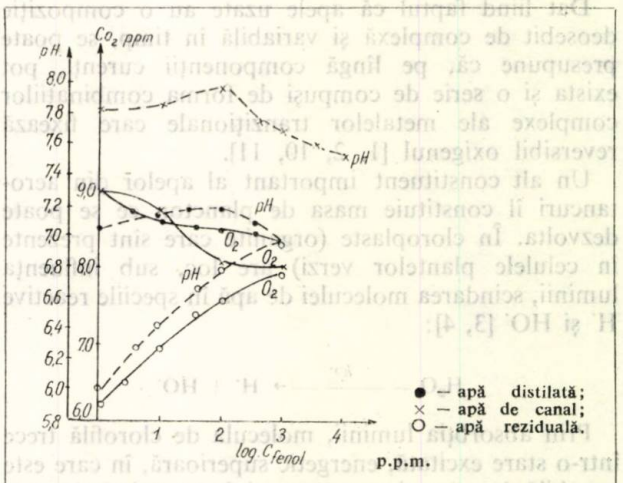


Fig. 2. Variația conținutului de O_2 și a *p*H-ului apei distilate, apei de canal și apei reziduale, din amonte de instalația ECBAR, funcție de concentrația în fenol.

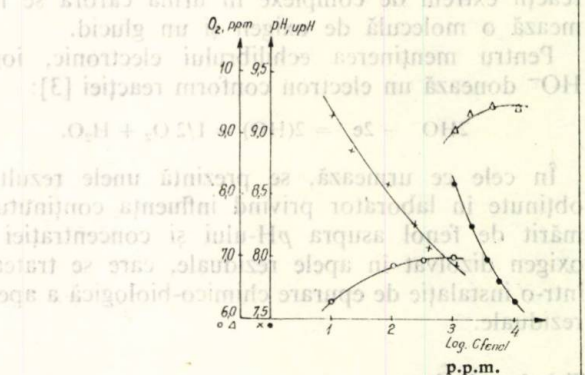


Fig. 3. Variația conținutului de O_2 și a *p*H-ului apei care intră în treapta biologică de epurare, funcție de creșterea conținutului de fenol din aceasta.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONȚINUTULUI ÎN OXIGEN ȘI A *p*H-ULUI APEI, PRELEVATE DIN AERATORUL I BIOLOGIC, ÎN CARE S-AU INTRODUS 10—10 000 p.p.m. FENOL

Nr. crt.	Concentrația fenol, p.p.m.	Proba 1				Proba 2		Proba 3	
		conținut O_2, p.p.m.	creșterea, % O_2	*p*H,	creșterea, % *p*H	conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O_2	conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O_2
1	—	1,90	—	6,95	—	1,82	—	5,20	—
2	10	2,10	+10,5	6,93	−0,29	1,91	+4,9	5,40	+3,6
3	20	2,30	+21,0	6,93	−0,57	—	—	5,60	+7,7
4	40	2,40	+26,3	—	—	1,97	+8,2	5,90	+13,4
5	60	2,60	+37,0	6,91	−0,57	2,10	+15,3	6,05	+16,3
6	80	2,70	+42,2	—	—	2,10	+20,8	6,15	+18,2
7	90	2,84	+50,0	—	—	2,55	+40,1	—	—
8	100	2,95	+55,2	6,88	−1,00	2,60	+42,8	6,35	+22,1
9	200	3,05	+64,7	6,87	−1,10	3,25	+78,5	6,55	+25,9
10	300	3,20	+67,0	—	—	3,62	+98,9	6,70	+29,0
11	400	3,40	+80,0	6,86	−1,29	—	—	6,90	+32,7
12	500	—	—	6,86	−1,29	—	—	7,10	+36,5
13	1000	3,70	+94,7	6,84	−1,60	—	—	—	—
14	2000	3,90	+105,2	6,84	−1,60	—	—	7,20	+38,6
15	3000	3,95	+107,0	6,83	−1,70	—	—	—	—
16	4000	—	—	—	—	—	—	7,30	+40,3
17	5000	4,20	+122,2	6,81	−2,00	—	—	7,45	+43,2
18	6000	4,30	+127,3	6,81	−2,00	—	—	7,45	+43,2
19	7000	—	—	—	—	—	—	7,50	+44,2
20	8000	4,50	+136,8	6,79	−2,30	—	—	7,70	+48,0
21	10000	4,60	+142,2	6,78	−2,40	—	—	8,05	+54,8

Tabelul 2

VARIAȚIA CONȚINUTULUI ÎN OXIGEN ȘI A *p*H-ULUI APEI, PRELEVATE DIN AERATORUL II BIOLOGIC, ÎN CARE S-AU INTRODUS 10—10 000 p.p.m. FENOL

Nr. crt.	Concentrația fenol, p.p.m.	Proba 1				Proba 2		Proba 3	
		conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O_2	*p*H,	creșterea % *p*H	conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O	conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O_2
1	—	4,00	—	6,21	—	3,4	—	3,95	—
2	10	4,40	+10,0	6,22	+0,16	3,6	+6,00	4,30	+8,8
3	20	4,50	+12,5	6,25	+0,64	3,8	+11,80	4,50	+13,8
4	40	4,70	+17,5	6,26	+0,80	3,9	+14,70	4,60	+16,4
5	60	5,00	+25,0	6,25	+0,64	4,0	+17,60	4,85	+22,9
6	80	5,15	+28,7	6,25	+0,64	—	—	4,90	+24,0
7	100	5,30	+32,5	6,26	+0,80	4,2	+23,50	5,20	+31,6
8	200	5,40	+35,0	6,26	+0,80	4,3	+26,40	—	—
9	400	5,50	+37,5	6,27	+0,96	4,5	+32,30	5,60	+41,7
10	500	5,70	+42,5	6,27	+0,96	—	—	—	—
11	1000	5,90	+47,5	6,26	+0,80	4,9	+44,11	5,70	+44,3
12	2000	6,05	+51,2	6,26	+0,80	5,2	+52,90	—	—
13	3000	6,25	+56,2	—	—	—	—	5,90	+49,3
14	4000	6,40	+60,0	—	—	5,4	+60,00	—	—
15	5000	6,50	+62,5	—	—	5,5	+61,70	6,10	+54,4
16	6000	6,60	+65,0	—	—	5,7	+67,60	6,30	+59,4
17	7000	6,75	+68,7	—	—	5,9	+73,50	—	—
18	8000	6,80	+70,0	6,29	+1,20	—	—	6,50	+64,6
19	9000	6,90	+72,5	6,31	+1,60	6,0	+76,40	6,65	+68,3
20	10000	7,00	+75,0	6,36	+2,39	6,1	+80,00	6,75	+70,8

Se observă o creștere foarte pronunțată a concentrației în oxigen și o variație mică a *p*H-ului (±), cu creșterea conținutului în fenol adăugat.

În tabelul 3 sînt redate rezultatele analizelor obținute prin introducerea a 10—10 000 p.p.m. fenol în apele care ies din treapta biologică.

Se constată o scădere a *p*H-ului și o creștere a conținutului în oxigen dizolvat, ceea ce înseamnă că în prezența fenolului procesele biochimice se continuă.

Scăderea *p*H-ului indică o degradare a fenolului pînă la CO_2.

Bioxidul de carbon format prin oxidarea fenolului împreună cu cantitatea dizolvată în apă, este consumat de algele din apă și se pune în libertate oxigenul.

Tabelul 3

VARIAȚIA CONȚINUTULUI ÎN OXIGEN ȘI *p*H-ULUI APEI, CARE IESE DIN TREAPTA DE EPURARE BIOLOGICĂ, ÎN CARE S-AU INTRODUS 10—10 000 p.p.m. FENOL

Nr. crt.	concentrația fenol, p.p.m.	Proba 1				Proba 2			
		conținut O_2 p.p.m.	creșterea % O_2	*p*H,	variația % pH	conținut O_2, p.p.m.	creșterea % O_2	*p*H,	variația % pH
1	—	6,90	—	8,23	—	9,10	—	—	—
2	10	6,80	−1,5	8,19	−0,47	—	—	—	—
3	20	6,95	+0,7	8,19	−0,47	—	—	—	—
4	40	7,00	+1,5	8,15	−0,96	—	—	—	—
5	60	7,15	+3,6	8,13	−1,20	—	—	—	—
6	80	7,20	+4,3	8,13	−1,20	—	—	—	—
7	100	7,30	+5,8	8,06	−2,05	—	—	—	—
8	150	7,30	+5,8	8,01	−2,67	—	—	—	—
9	200	7,50	+5,8	7,97	−3,10	—	—	—	—
10	400	7,70	+11,5	7,88	−4,20	—	—	—	—
11	500	7,71	+11,7	7,86	−4,40	—	—	—	—
12	1000	7,78	+12,7	7,68	−6,69	9,25	+1,6	7,77	−2,8
13	2000	—	—	—	—	9,30	+2,2	7,69	−3,8
14	3000	—	—	—	—	9,30	+2,2	7,68	−4,0
15	4000	—	—	—	—	9,25	+1,6	7,63	−4,6
16	5000	—	—	—	—	9,30	+2,2	7,60	−5,0
17	6000	—	—	—	—	9,30	+2,2	7,53	−5,8
18	7000	—	—	—	—	9,35	+2,7	7,49	−6,3
19	8000	—	—	—	—	9,25	+1,6	7,49	−6,3
20	9000	—	—	—	—	9,35	+2,7	7,51	−6,0
21	12000	—	—	—	—	9,30	+2,2	7,44	−7,7

Procesul de fotosinteză este accelerat de acțiunea luminii:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Variațiile foarte mici ale *p*H-ului, în special la apa din aeratorul II biologic se datoresc tocmai acestui echilibru CO_2—H_2O—O_2, care se poate modifica în favoarea oxigenului.

Bacteriile prezente în nămolurile active ale stației de epurare chimico-biologică a apelor reziduale se comportă bine la șocuri de fenol, pînă la 1000 mg/l, timp de 3—4 ore. Observațiile microscopice efectuate în această perioadă au îngăduit să se constate perfecta lor capacitate de a evolua normal. În cadrul adaptării la noua stare chimică existentă în mediul lor de viață, au loc modificări de o. din biochimic. Șocurile de fenol au ca urmare influențe negative asupra diviziunilor celulare, implicit, asupra capacității reproductive a faunei bacteriene. După cele 3—4 ore, șocul se resimte, sub aspectul scăderii vertiginoase a mobilității nămolului activ.

Astfel, după ce la nivel celular au loc o serie de peroxidări biologice de tipul $Me^{n+} + O_2 \rightarrow Me^{n+1} + O_2^-$, reacție al cărei mecanism este determinat de cataliza unor metale tranziționale (Fe, Cu, Co etc.) [6], au loc și reacții catalizate de enzime [7, 8]:

$$Fe^{III}OH + H_2O_2 \rightleftarrows Fe^{III}OOH + H_2O$$

$$Fe^{III}OOH + H_2O_2 \rightleftarrows Fe^{III}OH + H_2O + O_2$$

Aceste reacții sînt specifice catalazei, enzimă care din punct de vedere biochimic are rolul de a descompune apa oxigenată care se formează în organismele vii, cu punerea în libertate a oxigenului [3, 9].

Concluzii

Din cercetările efectuate se desprind următoarele concluzii:

1. Variațiile conținutului de oxigen, cu creșterea cantității de fenol din apa distilată și de canal, sînt mici în raport cu valorile obținute pentru apele reziduale care se tratează în instalația de epurare chimico-biologică.

2. La apa care intră în treapta biologică, în timp ce *p*H-ul scade cu mărirea cantității de fenol, conținutul în oxigen crește mai accentuat pînă la 1000 p.p.m. fenol, decît de la 1 000 p.p.m. la 10 000 p.p.m. fenol.

3. În apele din primul și al doilea aerator are loc o creștere foarte pronunțată a concentrației în oxigen și o variație mică a *p*H-ului, prin mărirea dozelor de fenol.

4. La apele care ies din treapta biologică se înregistrează o scădere a *p*H-ului și o creștere a conținutului de oxigen, ceea ce înseamnă că în prezența fenolului, procesele biochimice se continuă.

Bibliografie

1. Brezeanu, M. și Spacu, P., Chimia combinațiilor complexe, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 260—268.
2. Schrauzer, G. W. și Lee, L. P., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 1551.
3. Dumitru, I. F. și Iordăchescu. D. Enzime-structură și mecanisme de acțiune Ed. medicală, București, 1974, p. 301, 371—373.
4. Smith, E. L. și Hill, R. L. The Enzymes, **4**, 1960, p. 34.
5. Nenițescu, C. D., Chimie organică, VI, Ed. didactică și pedagogică, vol. I, București, 1966, p. 475.
6. Cristea, A., Tomas, E. și Olinescu, R. Procese bioenergetice și oxidoreducerea enzimatică, Ed. științifică, București, 1973, p. 213.
7. Sumner, J. B. Advan. Enzymol, **1**, 1941, p. 163.
8. Sumner, J. B., și Somers, G. F., Chemistry and Methods of Enzymes, Academic Press Inc., New York, 1953.
9. Moțoc, D. Microbiologie industrială, Ed. tehnică, București, 1962, p. 205—206.
10. Calvin, M., Bailes, R. H. și Wilmarth, W. K. J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 2254.
11. Martell, A. E. și Calvin, M. Chemistry of the Metal Chelate Compounds, 5e edit. Prentice Hall, New York, 1962, p. 336.

* * *

VIRGIL ARMEANU
SANDA VIŞAN
AURELIA MEGHEA

Microdeterminarea spectrofotometrică a uraniului cu benzamidoximă

D.C. 546.791:543.42.062

A spectrophotometric study of the reaction between the uranyl ion and benzamidoxime has been completed with the influence of the solvent on the electronic spectra, the composition and the time-stability of the compounds. The microdetermination method of uranium-uranyl — with benzamidoxime in aqueous medium has been established. It is possible to determine in water 25—130 μg UO_2/cu cm, at λ = = 380 nm (ε = 550) at *p*H = 5.4—7 with an accuracy of ± 0.22%.

Amidoximele $R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=NOH$ au fost introduse ca reactivi în chimia analitică de către T i e m a n [1], care a observat că mandelamidoxima formează o coloraţie roşie cu percloratul de fier. Din clasa amidoximelor, în această lucrare s-a studiat benzamidoxima $C_6H_5-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=NOH$, ca reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a ionului uranil.

Din literatura de specialitate se cunosc utilizările benzamidoximei la determinările cationilor: Fe [2, 3], Co, Ni [4, 5], Cu [6], Cd [7].

Cu ionul uranil, benzamidoxima formează o combinaţie complexă, de culoare brun — roşcat, în soluţii concentrate, şi maron — gălbui, în soluţii diluate, solubilă în apă, alcool metilic, etilic, dar insolubilă în benzen, tetraclorură de carbon şi cloroform. Această combinaţie complexă a fost observată pentru prima dată de B u s e v şi colaboratorii [8], care au stabilit condiţiile pentru determinarea a 20—160 μg uraniu/cm³, în mediu alcoolic, tamponat cu acetat de amoniu, cu un spectrofotometru SF — 4, la lungimea de undă de 360 nm.

Autorii şi-au propus să completeze studiul asupra caracterizării fizico-chimice a complexului format între ionul uranil şi benzamidoximă în ceea ce priveşte influenţa solventului asupra spectrelor de absorbţie, a compoziţiei şi a stabilităţii complexului şi să stabilească o metodă de microdeterminare a uraniului — uranil — cu benzamidoximă, în mediu apos.

1. *Reactivi şi aparatură*

Benzamidoxima a fost sintetizată după metoda T i e m a n [1], din benzonitril şi clorhidrat de hidroxilamină. După recristalizare din apă, oxima s-a obţinut sub formă de prisme albe, cu punctul de topire la 77°C. Soluţiile reactivului au fost preparate în cantităţi mici, înaintea fiecărei utilizări, pentru a se evita alterarea reactivului în timp (soluţiile de oximă sînt stabile 5 zile).

S-a lucrat cu acetat de uranil $UO_2(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ p.a. din import.

Datele spectrale s-au obţinut cu spectrofotometrul VSU-1 pentru domeniul ultraviolet, şi Spekol EK-5, pentru domeniul vizibil. *p*H-ul s-a măsurat cu un *p*H-metru Radelkis OP-401/2.

2. *Spectrele electronice*

Caracteristicile spectrale ale benzamidoximei, acetatului de uranil şi complecşilor în diverse medii sînt prezentate în figura 1.

Benzamidoxima prezintă un maxim la λ = 255 nm (ε = 4533) în alcool etilic şi la λ = 260 nm (ε = 5 467) în apă. Combinaţiile complexe cu uranilul prezintă maxime tot în domeniul ultraviolet, şi anume: la lungimea de undă λ = 255 nm (ε = 41 000) în alcool etilic şi la λ = 240 nm (ε = 46 670) în apă. În dome-

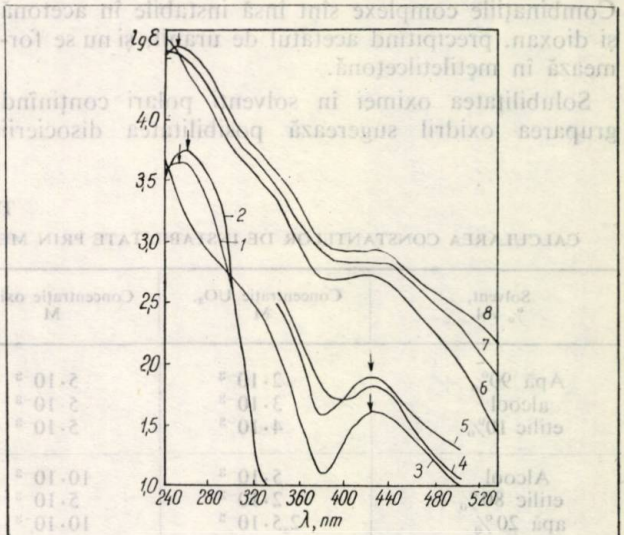


Fig. 1. Spectre de absorbţie. Benzamidoxima în apă *(1)* şi în alcool etilic *(2)*, acetatul de uranil în apă *(3)*, metanol *(4)* şi etanol *(5)* şi combinaţiile complexe în apă *(6)*, metanol *(7)* şi etanol *(8)*.

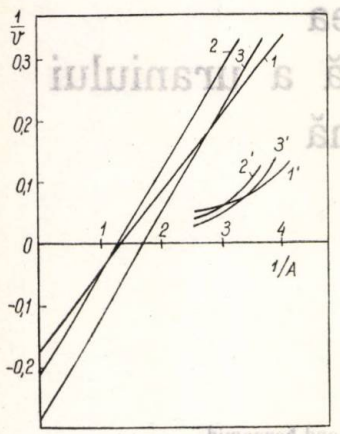


Fig. 2. Metoda Asmus pentru determinarea compoziției și a constantei de stabilitate a complexului în etanol. Curbele *1*, *2*, *3*, pentru $n = 1$ și *1'*, *2'*, *3'* pentru $n = 2$. Concentrații: uranil—5.10^{-3}M *(1)*, 2.10^{-3}M *(2)*, $2{,}5.10^{-3}$M *(3)*; benzamidoximă —10^{-2}M *(1)*, 8.10^{-3}M *(2)* și 10^{-2}M *(3)*.

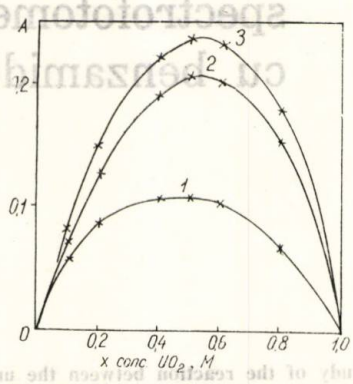


Fig. 3. Metoda Job pentru determinarea compoziției combinației complexe în apă. Concentrații: uranil/oximă: 10^{-3}M *(1)*, $2{,}5\cdot10^{-3}$M *(2)*, $3{,}3\cdot10^{-3}$M *(3)*.

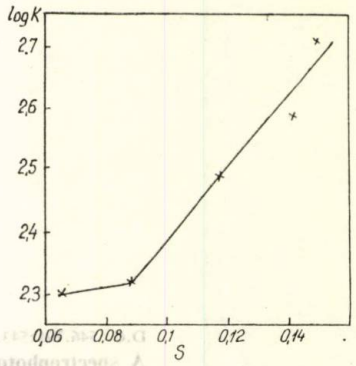


Fig. 4. Variația log. K cu constanta s.

niul vizibil, absorbția benzamidoximei este aproape nulă, iar combinațiile complexe prezintă paliere în domeniile $\lambda = 380$—420 nm, cu coeficienții molari de absorbție $\varepsilon = 880$ în alcool etilic, 720 în alcool metilic și 500 în apă.

După cum se observă, alcoolii metilic și etilic, solvenți polari ca și apa, provoacă deplasări batocrome în poziția benzilor complecșilor față de poziția benzilor combinației complexe în apă.

S-au încercat și alți solvenți polari pentru a se cunoaște dacă modificările din spectre s-ar datora constantelor dielectrice. Benzamidoxima este solubilă în următorii solvenți (prezentați în ordinea crescătoare a constantelor lor dielectrice): metiletilcetonă, acetonă, alcool etilic, alcool metilic, dioxan. Combinațiile complexe sînt însă instabile în acetonă și dioxan, precipitînd acetatul de uranil, și nu se formează în metiletilcetonă.

Solubilitatea oximei în solvenți polari conținînd gruparea oxidril sugerează posibilitatea disocierii grupării oximino, disociere care facilitează reacția de complexare.

Complexarea rezultă că nu este influențată de constanta dielectrică a solventului, ci de prezența grupării oxidril în molecula solventului.

S-a lucrat la lungimea de undă $\lambda = 380$ nm, unde absorbția acetatului de uranil este minimă, iar absorbția complexului formează un palier.

3. *Determinarea compoziției și a constantei de instabilitate a combinațiilor complexe*

Compoziția și constantele de instabilitate ale combinațiilor complexe în apă, în alcool metilic și în alcool etilic s-au determinat prin metoda A s m u s [9]. Din literatură [8] se cunoștea compoziția complexului în alcool etilic, oximă: uranil = 1:1. Constanta de instabilitate prin metoda Asmus s-a calculat cu formula:

$$K^{-1} = -\frac{b_0^n}{\nu^n \cdot E_0} \qquad (1)$$

Tabelul 1

CALCULAREA CONSTANTELOR DE INSTABILITATE PRIN METODA ASMUS. (VOLUMUL TOTAL AL FIECĂREI SOLUȚII = 10 cm³)

Solvent, % vol.	Concentrație UO_2, M	Concentrație oximă, M	E_0^{380nm}	K^{-1}	K^{-1}
Apă 90% + alcool etilic 10%	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	−0,465	$1{,}08\cdot10^{-3}$	$1{,}90\cdot10^{-3}$
	$3\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	−0,310	$1{,}61\cdot10^{-3}$	
	$4\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	−0,165	$3{,}03\cdot10^{-3}$	
Alcool etilic 80% + apă 20%	$5\cdot10^{-3}$	$10\cdot10^{-3}$	−0,175	$5{,}71\cdot10^{-3}$	$3{,}87\cdot10^{-3}$
	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	−0,210	$2{,}39\cdot10^{-3}$	
	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$10\cdot10^{-3}$	−0,285	$3{,}51\cdot10^{-3}$	
Alcool etilic 80% + apă 20%	$4\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	−0,170	$2{,}94\cdot10^{-3}$	$3{,}42\cdot10^{-3}$
	$4\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	−0,205	$3{,}90\cdot10^{-3}$	

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTEI DE STABILITATE CU CONCENTRAȚIA ALCOOLULUI

Concentrație alcool etilic % vol.	Concentrație oximă, M	$E_0^{380\ nm}$	K^{-1}	$\bar{K}$	s
80	$6{,}55 \cdot 10^{-3}$ $11{,}00 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}135$ $-0{,}230$	$4{,}85 \cdot 10^{-3}$ $4{,}78 \cdot 10^{-3}$	200	0,0650
60	$6{,}55 \cdot 10^{-3}$ $11{,}00 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}120$ $-0{,}275$	$5{,}46 \cdot 10^{-3}$ $4{,}00 \cdot 10^{-3}$	210	0,0880
40	$6{,}70 \cdot 10^{-3}$ $4{,}97 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}215$ $-0{,}150$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$ $3{,}31 \cdot 10^{-3}$	310	0,1177
20	$6{,}70 \cdot 10^{-3}$ $4{,}97 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}300$ $-0{,}255$	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$ $1{,}95 \cdot 10^{-3}$	470	0,1417
10	—	—	—	510	0,1490

în care:

K^{-1} este constanta de instabilitate;

b_0 — concentrația oximei, mol/l;

v — volumul soluției, cm^3;

n — raportul metal : ligand;

E_0 — ordonata la origine a curbei $v = f\left(\frac{1}{A}\right)$;

A — absorbanța soluției.

Compoziția complecșilor în apă s-a determinat și prin metoda Job. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 1 și în figurile 2 și 3. Compoziția complecșilor în toate cele trei medii este uranil, oximă = 1:1.

4. *Variația constantei de stabilitate cu concentrația alcoolului etilic*

Stabilitatea complecșilor descrește în ordinea apă — alcool metilic — alcool etilic, deci în funcție de bazicitatea mediului, care influențează disocierea grupării oximino.

Pentru alegerea solventului optim în vederea determinării uranilului cu benzamidoximă, s-a urmărit experimental și variația constantelor de stabilitate cu conținutul în alcool etilic al mediului (tabelul 2).

Peste 60%, concentrația alcoolului nu mai influențează constanta de stabilitate în măsură apreciabilă.

Măsura sensibilității sistemului (R) la variația polarității solventului este dată de o relație liniară de energie liberă [10]:

$$\log \frac{k_{solv}}{k_{EtOH}} = s \cdot R \qquad (2)$$

unde: k poate fi constanta de viteză, constanta de echilibru, frecvența în spectre etc., iar s — constantă caracteristică polarității solventului.

În tabelul 2 se dau și constantele de solvent (s) pentru sistemul apă — alcool etilic, la compozițiile utilizate de autorii acestui studiu pentru determinarea constantelor de stabilitate.

Panta dreptei $s = f$ (log K) (fig. 4) este tocmai valoarea $R = 4{,}28$ calculată prin metoda celor mai mici pătrate.

Deoarece în apă complexul prezintă o stabilitate de 2,5 ori mai mare decît în alcool etilic, s-a ales apa ca solvent pentru determinarea uraniului (VI) — uranil — cu benzamidoximă.

5. *Microdeterminarea spectrofotometrică a uraniului cu benzamidoximă*

Rezultatele experimentale privind alegerea condițiilor de lucru, *p*H, variația extincției soluțiilor în timp și cantitatea de reactiv necesară reacției de complexare sînt prezentate în figurile 5 și 6.

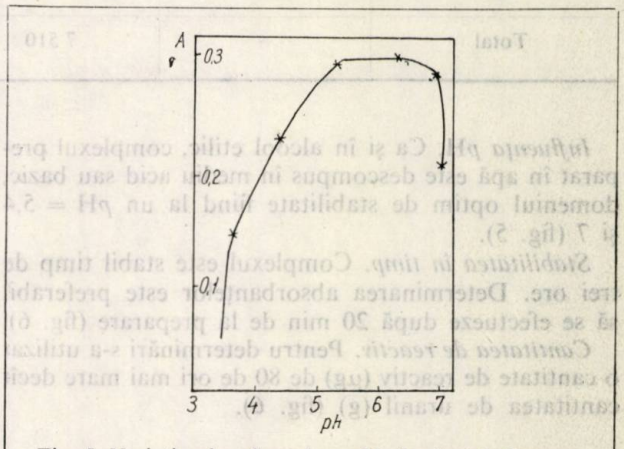


Fig. 5. Variația absorbanței cu *p*H-ul soluției. Concentrații: uranil/oximă = 5.10^{-3}M.

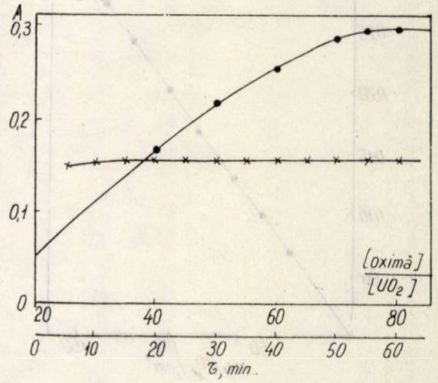


Fig. 6. Variația absorbanței cu cantitatea de oximă *(1)* și în timp *(2)*, pentru raportul oximă/uranil = 80. Concentrații: uranil 5.10^{-3}M, oximă 5.10^{-1}M.

Tabelul 3

STABILIREA DOMENIULUI DE APLICARE A LEGII BOUGUER — LAMBERT — BEER

Nr.	UO_2 în probă, μg	$A_{1\ cm}^{380\ nm}$	UO_2 determinat, μg	Eroare (δ_i), μg	Eroare relativă, %
1	100	0,018	105	+5	+5,00
2	150	0,030	145	—5	—3,33
3	250	0,052	255	+5	+2,50
4	450	0,089	440	—10	—2,22
5	600	0,121	600	0	0
6	750	0,152	755	+5	+0,67
7	900	0,180	895	—5	—0,55
8	1200	0,238	1 190	—10	—0,83

Tabelul 4

APLICAREA CRITERIULUI τ DE ELIMINARE A UNOR DETERMINĂRI NESIGURE

Nr.	$A_{1\ cm}^{380\ nm}$	UO_2 determinat (x_i) μg	Eroare $\delta_i = x_i - \bar{x}$	δ_i^2	τ_i
1	0,152	755	—4	16	0,77
2	0,150	745	+6	36	1,16
3	0,153	760	+9	81	1,74
4	0,151	750	—1	1	0,19
5	0,151	750	—1	1	0,19
6	0,152	755	—4	16	0,77
7	0,150	745	+6	36	1,16
8	0,151	750	+1	1	0,19
9	0,152	755	—4	16	0,77
10	0,150	745	+6	36	1,16
Total	—	7 510	—	240	—

Influența pH. Ca și în alcool etilic, complexul preparat în apă este descompus în mediu acid sau bazic, domeniul optim de stabilitate fiind la un $pH = 5,4$ și 7 (fig. 5).

Stabilitatea în timp. Complexul este stabil timp de trei ore. Determinarea absorbanțelor este preferabil să se efectueze după 20 min de la preparare (fig. 6).

Cantitatea de reactiv. Pentru determinări s-a utilizat o cantitate de reactiv (μg) de 80 de ori mai mare decît cantitatea de uranil (g) (fig. 6).

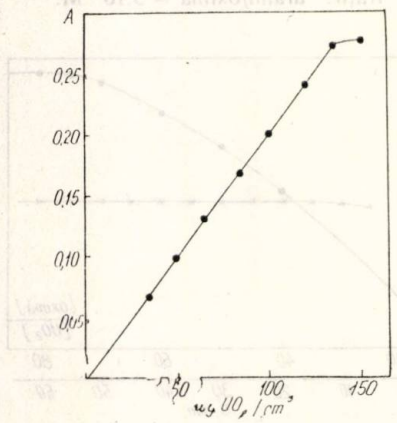


Fig. 7. Variația absorbanței soluțiilor cu cantitatea de uranil. Concentrații: uranil $2,78.10^{-3}$M, oximă $2,2.10^{-1}$M.

Pentru trasarea curbei-etalon s-au pus în baloane cotate de 10 cm³ cantități variabile de soluție de acetat de uranil $2,78 \cdot 10^{-3}$M (75 μg UO_2/cm³), peste care s-au adăugat 4 cm³ dintr-o soluție de benzamidoximă $2,2 \cdot 10^{-1}$M în 10% alcool etilic și s-a completat la semn cu apă. Absorbanțele s-au citit la 380 nm, față de apă distilată (fig. 7).

Legea Bouguer — Lambert — Beer se aplică pînă la 132 μg uranil într-un cm³. Ecuația dreptei-etalon, calculată prin metoda celor mai mici pătrate, este:

$$X = 5000\ (A - 0,001) \qquad (3)$$

în care:

X este cantitatea de uranil, μg, aflată în 10 cm³ soluție;

A — absorbanța soluției la 380 nm, în cuvă de 1 cm grosime.

S-au măsurat absorbanțele a 8 soluții preparate din acetat de uranil $2,78 \cdot 10^{-3}$M și benzamidoximă $2,2 \cdot 10^{-1}$M, în condițiile prezentate. Din ecuația dreptei de etalonare s-a calculat conținutul în uranil al fiecărei probe. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Din datele experimentale se ajunge la concluzia că metoda se poate aplica în condiții bune, la determinări de 250—1300 μg uranil în 10 cm³, sau 25—130 p.p.m. uranil, respectiv 22—115 p.p.m. uraniu.

Determinarea erorii metodei

În 10 baloane cotate de cîte 10 cm³ s-au pus cu biureta cantităţi identice din soluţia de acetat de uranil $2{,}7 \cdot 810^{-3}$M (1 cm³), s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de oximă $2{,}2 \cdot 10^{-1}$M (4 cm³) şi s-a completat la semn cu apă. Absorbanţele citite după 20 min şi obţinute rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Valoarea medie a determinărilor ($\bar{x}$) este:

$$\bar{x} = 751 \ \mu g$$

τ_i este definit:

$$\tau_{i,} = \frac{|\bar{x} - x_i|}{s} \qquad (4)$$

iar s este eroarea medie pătratică a unei determinări.

Toate determinările s-au încadrat în condiţia:

$$\tau_i < \tau_t \text{ unde } \tau_t = 1{,}95 \text{ [11]}$$

Deviaţiile au caracter întîmplător, ele încadrîndu-se în dispersia normală a datelor.

Considerînd valabilă distribuţia Student, s-au calculat erorile care afectează determinările individuale şi media aritmetică (tabelul 5).

Tabelul 5

CALCULUL STATISTIC AL ERORILOR

Erorile valorii individuale, %		Erorile mediei aritmetice, %	
medie pătratică, s	probabilă, ε_p	medie, $s_{\bar{x}}$	probabilă, $\varepsilon_{p_{\bar{x}}}$
±0,69	±0,46	±0,22	±0,15

Rezultatul mediu a 10 determinări va fi afectat de o eroare medie de ± 0,22%, sau cu o eroare probabilă de ± 0,15%, ceea ce exprimă o precizie foarte bună a metodei.

6. *Metoda de lucru*

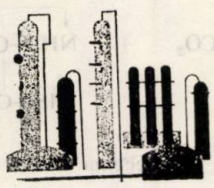
Din soluţia care conţine ionii de uranil se ia un volum corespunzător la 250—1 300 μg uranil şi se pune într-un balon cotat de 10 cm³. Peste probă se adaugă 4 cm³ dintr-o soluţie de benzamidoximă $2{,}2 \cdot 10^{-1}$M, în alcool etilic 10% şi se completează la semn cu apă. *p*H-ul se aduce la valoarea de 5,4—7 cu 1 cm³ soluţie de acetat de sodiu 0,2 M şi 0,1 cm³ soluţie de acid acetic 0,1 M. După 20 min se citeşte absorbanţa soluţiei la $\lambda = 380$ nm, în cuve de 1 cm grosime, faţă de apă distilată. Din ecuaţia dreptei de etalonare se calculează cantitatea de uranil conţinută în probă.

7. *Concluzii*

În această lucrare s-a completat studiul spectrofotometric al reacţiei dintre ionul uranil şi benzamidoximă început de Busev şi colaboratorii. S-au analizat spectrele electronice ale combinaţiilor complexe preparate în apă, alcool metilic şi alcool etilic. S-au determinat prin metoda Asmus constantele de stabilitate ale combinaţiilor complexe în 3 solvenţi şi variaţia constantei de stabilitate cu concentraţia în alcool etilic. Constantele de stabilitate variază liniar cu concentraţia de alcool etilic, pînă la 60% alcool. În apă, combinaţia complexă este mai stabilă de 2,5 ori decît în alcool etilic. S-a stabilit metoda de lucru pentru determinarea uraniului ca uranil, cu benzamidoximă, în concentraţii de 25—130 μg uraniu/cm³, în soluţii apoase. Precizia metodei este ridicată.

Bibliografie

1. Tieman, F. Ber. **17**, 1884, p. 126.
2. Muller, G. Ber. **18**, 1885, p. 2485.
3. Manolov, K. R. şi Vassileva, P. Monat. Chem. **101**, nr. 1, 1970, p. 204.
4. Malatesta, L. şi Monti, F. Gazz. Chim. Ital., **70**, 1970, p. 842.
5. Manolov, K. R. Monat. Chem. **99**, nr. 5, 1968, p. 1 774.
6. Manolov, K. R. Mikrochim. Acta, 1962, p. 977.
7. Manolov, K. R. Monat. Chem. **99**, nr. 6, 1968, p. 2 416.
8. Busev, A. I., Jolondkovskaia, T. N., Krişina, L. S. şi Korobkina, L. I. Vestnik Mosk. Univ., ser. II, **22**, nr. 3, 1967. p. 108.
9. Asmus, E., Hinz, U., Ohls, K. şi Richley, W. Z. analyt, Chem., **178**, 1960, p. 104.
10. Brownstein, S. Canad. J. Chem., **38**, nr. 9, 1960, p. 1 590.
11. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 158



AGNES BLAZSEK-BODÓ
AGNES VARGA
ILONA KISS

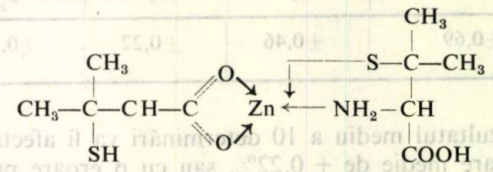
Titrarea potențiometrică a penicilinelor cu ioni de mercur

D.C. 543.257.1:615.779.932

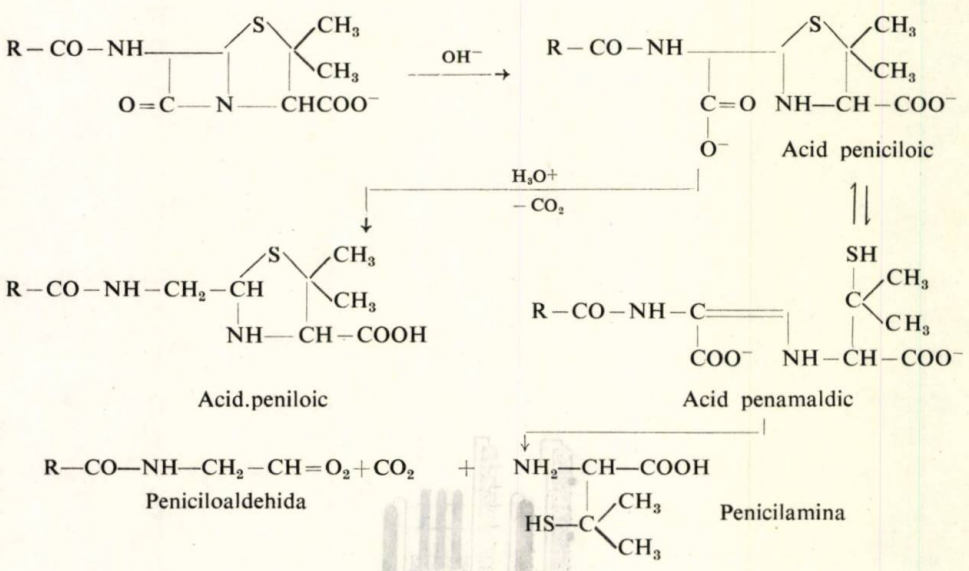
The applicability of different types of electrodes has been studied in order to provide optimum conditions at the potentiometric microdetermination of the penicillins. The determination is based on the complectation reaction of the Hg^{2+} ions with the penicillamine obtained as a result of the alkaline hydrolysis of penicillins. The utilization of a titrated solution of 5.10^{-3}M $Hg(ClO_4)_2$ allowed to determine quantities of 1—5 mg of penicillin. The excipients present in the pharmaceutical forms do not interfere and do not influence the determination accuracy. The potentiometric titration has been achieved with a MV 84 potentiometer using as reference electrode the calomel electrode and as indicator electrode an electrode of Pt, graphite and ion selective mercury membrane electrode. The maximum sensitivity and accuracy has been obtained by using the platinum electrode and the ion-selective mercury electrode.

Sensibilitatea mare a antibioticelor β-lactamice față de agenți nucleofili, electrofili și oxidanți este de mult cunoscută. Aceste reacții cauzează instabilitatea lor în forme farmaceutice, obținîndu-se în urma hidrolizei acide, enzimatice sau alcaline, produși secundari fără efect terapeutic (schema 1). Majoritatea reacțiilor de dozare a penicilinelor se bazează pe reactivitatea penicilaminei (dimetilcisteină) și a penicilo-aldehidei formate în urma hidrolizei. Deoarece oxidarea acestor substanțe duce, în afară de produși bine definiți, și la substanțe secundare de oxidare, dozarea bazată pe oxidarea penicilinelor sau a produșilor lor de hidroliză nu are nici în cazul respectării riguroase a condițiilor de lucru o precizie și o reproductibilitate satisfăcătoare, mai ales în cazul realizării microdozărilor [1—5]:

O altă reacție care stă la baza identificării și dozării selective a penicilinelor este complexarea penicilaminei formate în urma hidrolizei cu ionii metalelor Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} [6—12]. Structura probabilă a complexului format a fost studiată de C o t h e r n și colaboratorii [13], identificînd în cazul ionilor de Zn^{2+} prezența unui complex bidentat, 2:1 penicilamină — ioni de Zn^{2+}:

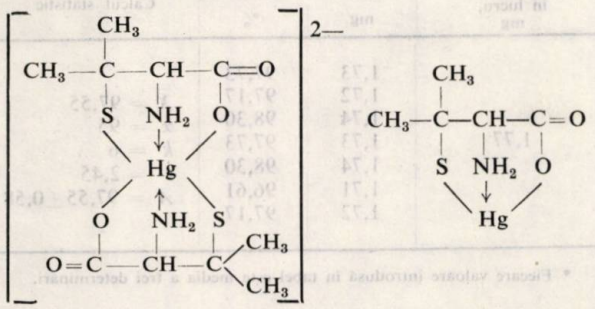


Dintre ionii menționați, ionii de Hg^{2+} formează complexul cel mai stabil, avînd loc complexarea în două



Schema 1

etape, formîndu-se un complex de 2:1, respectiv 1:1 penicilamină—Hg^{2+}, în funcție de raportul reactanților prezenți în soluție. Formula complecșilor poate fi redată în felul următor:



Complexarea în două etape a fost constatată și în cazul titrărilor potențiometrice [10, 11]. Curba de titrare arată două salturi nete, dintre care primul corespunde complexării 2:1, iar cel de-al doilea formării complexului 1:1 penicilamină — ioni de Hg^{2+}.

Bazîndu-se pe date din literatura de specialitate, autorii au stabilit condițiile optime de lucru într-o lucrare anterioară [14]. Curba de titrare potențiometrică folosind o soluție titrată de $Hg(ClO_4)_2$ 0,005 M indică net cele două salturi de potențial (fig. 1).

Dozarea cantităților între 1 și 10 mg penicilină se realizează utilizînd o soluție titrată de $Hg(ClO_4)_2$ 0,005 M și electrozi indicatori sensibili față de excesul ionilor mercurici care apar după punctul de echivalență. În vederea alegerii celui mai potrivit sistem de electrozi, a fost studiată comportarea electrodului de platină, a electrodului-membrană ion selectiv de mercur** (LCCA Cluj-Napoca, Nr. 201/1977) și a electrodului

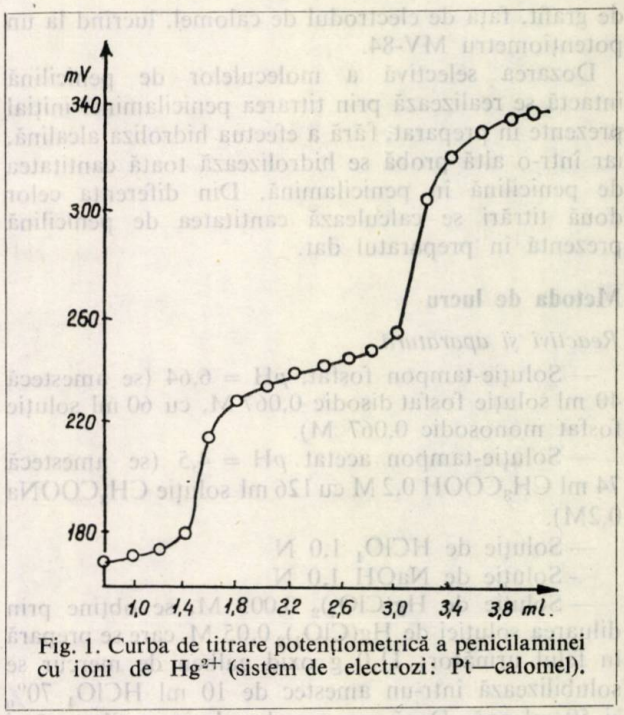


Fig. 1. Curba de titrare potențiometrică a penicilaminei cu ioni de Hg^{2+} (sistem de electrozi: Pt—calomel).

Tabelul 1

DOZAREA MERCURIMETRICĂ A UNOR PENICILINE * (SISTEM DE ELECTROZI Pt—CALOMEL)

Denumirea substanței	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea regăsită		Calcul statistic
		mg	%	
Ampicilină	3,81	3,79	99,47	$\bar{X}$ = 100,19
	3,81	3,83	100,57	α = 95,0
	3,52	3,56	101,07	k = 4; t = 2,78
	7,80	7,78	99,74	$S_{\bar{X}}$ = 0,28
	7,80	7,81	100,12	A_i = 100,19±0,77
Oxacilină	2,28	2,19	96,17	$\bar{X}$ = 95,64
	2,28	2,17	95,30	α = 95
	2,28	2,20	96,61	k = 6; t = 2,45
	2,28	2,15	94,29	$S_{\bar{X}}$ = 0,24
	2,63	2,52	95,93	A = 95,64±0,58
	2,63	2,52	95,85	
	2,63	2,51	95,35	
Penicilina G potasică	1,86	1,78	95,59	$\bar{X}$ = 95,95
	1,86	1,76	95,00	α = 95
	1,86	1,77	95,22	k = 5; t = 2,57
	3,72	3,60	96,75	$S_{\bar{X}}$ = 0,31
	3,72	3,59	96,40	A = 95,95±0,79
	3,72	3,60	96,74	
Penicilină V	3,29	3,30	100,30	$\bar{X}$ = 99,57
	3,10	3,10	100,00	α = 95
	2,64	2,62	99,35	k = 5; t = 2,57
	2,64	2,60	98,67	$S_{\bar{X}}$ = 0,23
	2,64	2,62	99,28	A = 99,57±0,59
	3,10	3,09	99,84	

* Fiecare valoare introdusă în tabel este media a trei determinări

** Electrodul-membrană ion selectiv de mercur a fost realizat de prof. dr. C. Liteanu și colectivul de la Laboratorul de cercetări-chimie analitică, Cluj-Napoca

de grafit, față de electrodul de calomel, lucrînd la un potențiometru MV-84.

Dozarea selectivă a moleculelor de penicilină intactă se realizează prin titrarea penicilaminei inițial prezente în preparat, fără a efectua hidroliza alcalină, iar într-o altă probă se hidrolizează toată cantitatea de penicilină în penicilamină. Din diferența celor două titrări se calculează cantitatea de penicilină prezentă în preparatul dat.

Metoda de lucru

Reactivi și aparatură

— Soluție-tampon fosfat, pH = 6,64 (se amestecă 40 ml soluție fosfat disodic 0,067 M, cu 60 ml soluție fosfat monosodic 0,067 M).

— Soluție-tampon acetat pH = 4,5 (se amestecă 74 ml CH_3COOH 0,2 M cu 126 ml soluție CH_3COONa 0,2M).

— Soluție de $HClO_4$ 1,0 N

— Soluție de NaOH 1,0 N

— Soluție de $Hg(ClO_4)_2$ 0,005 M, se obține prin diluarea soluției de $Hg(ClO_4)_2$ 0,05 M, care se prepară în felul următor: 11,0 g oxid galben de mercur se solubilizează într-un amestec de 10 ml $HClO_4$ 70% și 50 ml apă. Dacă este cazul, soluția se filtrează și se completează la 1000 ml). Factorul soluției se determină, în condiții identice cu dozarea penicilinelor (potențiometric), cu o soluție de KCl 0,01 M.

— Potențiometru MV-84.

— Electrod indicator: Pt membrană ion selectiv de mercur (LCCA Cluj-Napoca Nr. 201/1977) și grafit; electrod de referință calomel.

— Microbiuretă cu precizia de citire de 0,01 ml.

Rezultate și concluzii

Metoda propusă a fost utilizată atît pentru dozarea penicilinelor pure, cît și pentru dozarea lor din forme

Tabelul 2

DOZAREA AMPICILINEI * (ELECTROD-MEMBRANĂ ION SELECTIV DE Hg^{2+} — CALOMEL)

Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea regăsită		Calcul statistic
	mg	%	
1,77	1,73	97,73	$\overline{X} = 97,55$ $\alpha = 95$ $k = 6$ $t = 2,45$ $A = 97,55 \pm 0,58$
	1,72	97,17	
	1,74	98,30	
	1,73	97,73	
	1,74	98,30	
	1,71	96,61	
	1,72	97,17	

* Fiecare valoare introdusă în tabel este media a trei determinări.

Tabelul 3

DATELE COMPARATIVE ALE VALORII $\Delta E_{\pm 1\%}$ UTILIZÎND DIFERIȚI ELECTROZI

Electrodul folosit	q	E_e, mV	V_i, ml	$\Delta E_{\pm 1\%}$, mV
Platină	1,20	346,5	1,06	30
	1,30	343,4	1,14	29
	1,02	341,0	1,06	24
	1,00	345,0	1,05	29
	1,40	340,0	1,06	28
Electrod-membrană ion selectiv de Hg^{2+}	1,00	392,5	1,15	17
	1,60	368,25	1,06	18
	1,00	387,5	1,15	21
	1,50	357,7	1,14	20
	1,30	382,4	1,14	22
Grafit	1,05	329,8	0,96	65
	1,30	311,8	1,05	12
	1,15	307,0	1,09	57
	1,00	312,5	1,10	12
	2,00	340,8	1,13	16

Tabelul 4

TITRAREA PENICILINEI V DIN TABLETE CU ELECTROZI DIFERIȚI*

Electrodul utilizat	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea regăsită			Calcul statistic
		mg	raportată la greutatea medie a tabletelor		
			mg	%	
Platină	3,98	1,85	121,59	97,27	$\overline{X} = 97,41$ $\alpha = 95$ $k = 4$; $t = 2,78$ $S_{\overline{X}} = 0,072$ $A = 97,41 \pm 0,020$
		1,88	123,56	98,84	
		1,85	121,59	97,27	
		1,84	121,58	97,26	
		1,85	121,59	97,27	
Electrod-membrană ion selectiv de Hg^{2+}	3,98	1,89	124,22	99,38	$\overline{X} = 99,16$ $\alpha = 95$ $k = 4$; $t = 2,78$ $S_{\overline{X}} = 0,131$ $A = 99,16 \pm 0,36$
		1,90	124,88	99,37	
		1,88	123,56	98,84	
		1,88	123,56	98,84	
		1,89	124,22	99,38	
Grafit	3,98	1,86	122,32	97,85	$\overline{X} = 99,16$ $\alpha = 95$ $k = 4$; $t = 2,78$ $S_{\overline{X}} = 0,131$ $A = 99,16 \pm 0,36$
		1,83	120,29	96,23	
		1,90	124,88	99,90	
		1,92	126,19	100,95	
		1,97	129,47	103,59	

* Greutatea medie a tabletelor de penicilină V = 261,6 mg. Rezultatele introduse în tabel corespund mediei a trei titrări.

farmaceutice. Verificarea aplicabilității metodei propuse a fost efectuată prin titrarea Ampicilinei, Penicilinei V, Oxacilinei și Penicilinei G potasică utilizînd sistemul de electrozi Pt—calomel. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1. Electrodul-membrană ion selectiv de mercur a fost utilizat în cazul dozării Ampicilinei (tabelul 2). Avînd în vedere reproductibilitatea și precizia determinărilor substanțelor pure, s-a urmărit determinarea penicilinelor din forme farmaceutice, controlînd eventuala influență a excipienților prezenți. Verificarea finală a comportării celor trei electrozi s-a efectuat în cazul dozării Penicilinei V din tablete (tabelul 4).

Electrodul de grafit a dovedit o mare sensibilitate față de excesul ionilor de mercur, obținîndu-se un salt brusc de potențial în jurul punctului de echivalență. În urma utilizării repetate a electrodului, se modifică, însă, comportarea acestuia, care, ulterior, nici prin regenerări repetate cu HNO_3 nu mai furnizează date reproductibile. Rezultatele dozărilor oscilează între 93,18 și 103,57%, dispersia fiind de $S_x^2 = 1{,}62$ (tabelul 4).

Electrodul-membrană ion selectiv de mercur asigură un salt de potențial ($\Delta E_{\pm 1\%}$) în jur de 20 mV (tabelul 3). S-a constatat că electrodul-membrană ion selectiv de mercur dă un răspuns relativ mai lent la modificarea concentrației ionilor de mercur în soluție, sensibilitatea și reproductibilitatea determinărilor fiind însă corespunzătoare.

Electrodul potrivit pentru detectarea excesului de ioni de Hg^{2+} și pentru titrarea cantităților de ordinul a miligramelor de penicilină a fost electrodul de Pt, care poate fi activat înainte de folosire prin încălzire în flacără oxidantă pînă la roșu incandescent. Valorile $\Delta E_{\pm 1\%}$ sînt situate în jur de 30 mV (tabelul 3), iar deviația-standard a titrărilor este de 0,072 (tabelul 4). Tabelul 3 conține datele referitoare la caracteristicile titrărilor potențiometrice utilizînd sistemele de electrozi menționați (coeficientul de asimetrie q, potențialul de echivalență E_e, volumul de inflexiune V_i și saltul de potențial $\Delta E_{\pm 1\%}$, calculat din aceste date).

Saltul de potențial în jurul punctului de echivalență în cazul celor trei sisteme de electrozi poate fi apreciat și prin reprezentarea primei derivate a datelor titrării potențiometrice (fig. 2), din care rezultă că cel mai mare salt de potențial se obține utilizînd electrodul

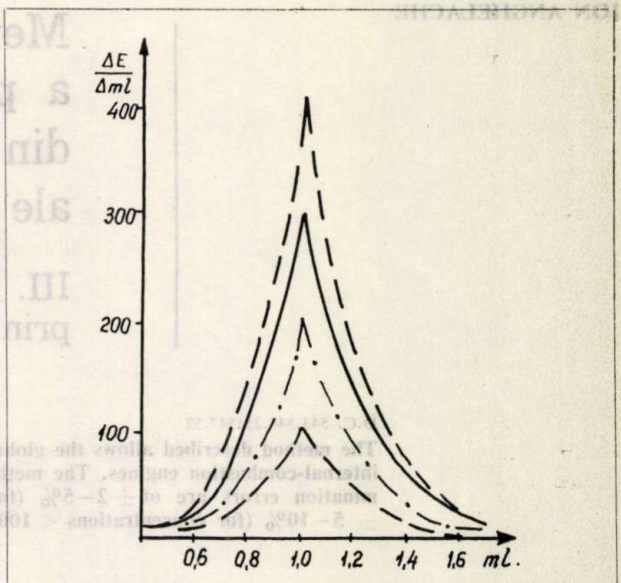
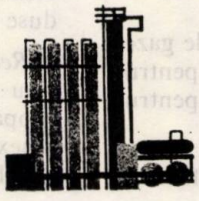


Fig. 2. Variația potențialului în jurul punctului de echivalență. Sistem de electrozi:
—— Pt — calomel; —·—·— electrod-membrană ion selectiv de Hg^{2+} ——— calomel; — — — grafit — calomel.

de Pt. Electrodul-membrană ion selectiv de mercur furnizează, de asemenea, date apreciabile, iar cu electrodul de grafit se obțin rezultate variabile, fapt pentru care nu se recomandă utilizarea acestuia în cazul titrării penicilinelor cu ioni de mercur.

Bibliografie

1. Allicino, J. F. Ind. Eng. Anal., Ed. **18**, 1946, p. 619.
2. Glombitza, K. W., Kluxen, H. J. Pharmazie, **31/4**, 1976, p. 225.
3. Gensch, K. H., Pitman, I. H., Higuchi, T. J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 5436.
4. Glombitza, K. W., Palenbach, D. Pharmazie, **23**, 1968, p. 157.
5. Merz, K. W., Knieps, H., Lehman, H. Pharmazie, **20**. 1965, p. 704.
6. Ramonțian, E. Rev. Chimie, **26/4**, 1975, p. 327.
7. Willemart, R., Cohen, A. Annal. Pharm. Franc., **27/11**, 1969, p. 79.
8. Grafnetterova, I., Antibiotiki. **7**, 1962, p. 736.
9. Grafnetterova, I., Clin. Chim. Acta, **11**, 1965, p. 128.
10. Paál, T., Molnar, M., Gyógyszerészet, **20/1**, 1976, p. 8.
11. Karlberg, B., Forsman, U., Anal. Chim. Acta, **83**. 1976, p. 309.
12. * * * Brittish Pharmacopoeia, London, 1973.
13. Cothern, C. R., Moddeman, W. E., Albrige, R. G., Sanders, W. J., Kelly, P. L., Hanley, W. S., Field. L., Anal. Chem., **48/1**, 1976, p. 162.
14. Blazsek-Bodó, A., Kiss, I., Bernád, I., Rev. Medicală nr. 1, 1978.



ION ANGHELACHE

Metode de determinare a principalilor poluanți din gazele de eșapament ale autovehiculelor

III. Determinarea globală a hidrocarburilor prin metoda cromatografiei în fază gazoasă

D.C. 543.544.25:547.52

The method described allows the global determination of the gases released by the internal-combustion engines. The method is sensitive, easy and simple. The determination errors are of $\pm$ 2—5% (for Hc. concentrations > 100 p.p.m.) and $\pm$ 5—10% (for concentrations < 100 p.p.m.).

Combaterea poluării atmosferei datorită gazelor de eșapament ale autovehiculelor reprezintă o preocupare de interes major, atît pe plan mondial, cît și în țara noastră.

La Institutul de Petrol și Gaze din Ploiești se cercetează, în colaborare cu alte colective, influența aditivilor și a naturii carburanților asupra reducerii concentrațiilor de poluanți.

Pentru a se putea caracteriza efectul aditivilor asupra nivelului compușilor poluanți, în funcție de regimurile de funcționare a motoarelor, precum și cu tipurile și compoziția carburanților, a fost necesară punerea la punct a unor metode analitice pentru dozarea principalelor noxe: oxid de carbon (CO), oxizi de azot (NO_x), hidrocarburi (Hc).

Deoarece metodele de determinare a CO și NO_x au făcut obiectul unor articole publicate anterior [8, 9], în cele ce urmează se va descrie metoda de dozare a hidrocarburilor.

O mare parte dintre metodele și echipamentele utilizate în acest scop sînt analizate comparativ într-o serie de monografii și lucrări de ansamblu [1—7].

Metode de determinare a hidrocarburilor din gazele de eșapament

Pentru dozarea hidrocarburilor din emisiile de eșapament (global, pe clase de hidrocarburi sau pe indivizi chimici), în ultimii ani au fost aplicate, în special, următoarele metode: spectroscopia nedispersivă în I.R. [10—12], spectrometria de masă [13], metode cromatografice [14, 15], metode ce utilizează detectori cu ionizare de flacără (FID) [12, 14], metode care folosesc cromatografia de gaze cuplată cu spectroscopia în I.R. sau spectroscopia de masă [13, 15].

Pe baza tehnicilor enumerate, s-a construit un mare număr de analizoare, unele dintre acestea permițînd dozarea continuă a hidrocarburilor.

Dintre metodele menționate, cromatografia de gaze reprezintă o tehnică frecvent folosită, atît pentru determinarea globală a hidrocarburilor, cît și pentru dozarea pe clase și pe indivizi chimici.

Pentru măsurarea conținutului total de hidrocarburi din gazele de eșapament, uzual se folosesc detectori cu ionizare de flacără [12, 14].

În cazul cînd se urmărește determinarea claselor de hidrocarburi, se utilizează coloane multiple. Astfel, parafinele se dozează din amestecuri de hidrocarburi, prin reținerea pe coloane umplute cu site moleculare, urmată de desorbția acestora prin încălzire; olefinele și acetilenele se rețin pe coloane cu $HgSO_4$ sau $Hg(ClO_4)$, iar hidrocarburile aromatice, pe coloane conținînd N,N-bis-(2-cianoetil)formamidă [6]. În scopul determinării hidrocarburilor individuale, se folosesc seturi de coloane capilare, se lucrează în regim de temperatură programat și se utilizează integratoare cu înregistrare automată [16]. Fazele staționare folosite curent pentru analiza hidrocarburilor din gazele de eșapament sînt discutate pe larg într-un număr de lucrări de ansamblu [14, 15].

Prin aplicarea unor astfel de tehnici s-au putut identifica și determina cantitativ circa 200 de indivizi chimici hidrocarbonați [17].

Ținînd seamă de obiectivele lucrărilor ce se efectuează în cadrul laboratorului de chimie organică de la Institutul de petrol și gaze, Ploiești, s-a pus la punct o metodă de dozare globală a hidrocarburilor din gazele de eșapament. La elaborarea acesteia s-au luat în considerație mai multe criterii, și anume: rapiditatea, sensibilitatea, reproductibilitatea pe intervale de concentrații frecvent întîlnite.

Partea experimentală

Aparatura. S-a utilizat un cromatograf Carlo Erba, model C, cu detector cu ionizare de flacără. Probele de gaze s-au introdus în circuitul cromatografului cu ajutorul unui dispozitiv prevăzut cu fiole calibrate, prin intermediul unui robinet cu mai multe căi. În cazul hidrocarburilor lichide, probele au fost introduse cu ajutorul unei microseringi Hamilton.

Reactivi. S-au folosit hidrocarburi gazoase pure (sau diluate cu azot): metan, etan, etilenă, acetilenă, propan, *n*-butan, precum și hidrocarburi lichide: *n*-hexan, *n*-octan, 2,2,4-trimetilpentan, *n*-hexadecan, ciclohexan, benzen, toluen, *p*-xilen, α-metilnaftalină.

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. **27**, nr. 3, 1976.

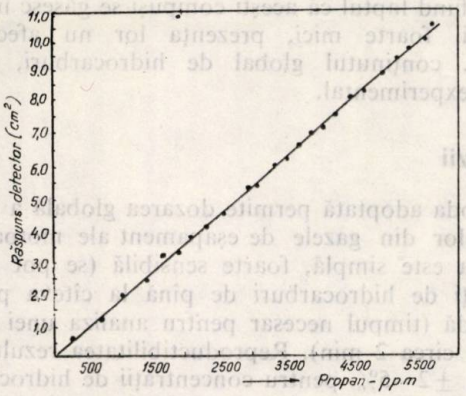


Fig. 1. Variația concentrației de propan exprimată în p.p.m. în funcție de răspunsul detectorului.

Hidrocarburile utilizate au avut o puritate de peste 99%. S-au folosit, de asemenea, amestecuri sintetice de propan în azot (cu concentrații de 400 și 4 500 p.p.m.), livrate de firma Beckman.

Condiții de lucru. Pentru dozarea conținutului global de hidrocarburi, s-a utilizat o coloană capilară de cupru (goală) de 0,8 m lungime, cu un diametru interior de 1 mm. Drept gaz purtător s-a folosit azotul. Deoarece sensibilitatea detectorului este influențată în mare măsură de raportul dintre debitele de hidrogen/azot, a fost necesar să se determine raportul optim hidrogen/azot și, de asemenea, raportul aer/azot. Condițiile de lucru au fost următoarele: debit de azot: 50 ml/min; debit de hidrogen: 50 ml/min; debit de aer: 300 ml/min; temperatura la coloană: 160°C; temperatura la vaporizator: 300°C.

Trasarea curbei de calibrare. Conținutul global de hidrocarburi s-a determinat folosind ca etalon propanul.

În acest scop s-a trasat mai întîi o curbă de calibrare, în care pe abscisă s-au exprimat concentrații cunoscute de propan (în azot), iar pe ordonată, răspunsul detectorului, respectiv suprafețele rezultate prin măsurarea curbelor de eluție.

S-a constatat că în domeniul de concentrații cuprins între 100 și 6000 p.p.m. propan în azot, curba ce exprimă variația concentrațiilor de propan în funcție de răspunsul detectorului are o variație liniară (fig. 1).

Referitor la precizia determinărilor, o problemă deosebită o ridică oxigenul aflat în gazele de ardere. S-a putut constata că prezența O_2 (introdus în amestecurile sintetice) în concentrații de pînă la 3% vol nu influențează notabil asupra răspunsului detectorului (eroare circa 2%). În schimb, la concentrații mari de O_2 (21% O_2) a rezultat o abatere a răspunsului detectorului de pînă la 20%. Este de precizat, însă, că în gazele rezultate în procesul de ardere conținutul de O_2 nu depășește 5%.

În continuare, pentru a stabili conținutul de hidrocarburi prezente în gazele de evacuare (hidrocarburi din clase și structuri diferite), s-au determinat răspunsurile relative ale detectorului (exprimat în supr./m mol carbon), pentru un număr de hidrocarburi pure reprezentative, cu concentrații cunoscute (tabelul 1).

Tabelul 1

RĂSPUNSURILE RELATIVE ALE DETECTORULUI EXPRIMATE ÎN SUPRAFAȚĂ/m mol CARBON PENTRU TIPURI DE HIDROCARBURI REPREZENTATIVE

Hidrocarbura	Răspuns relativ, suprafață/m mol carbon
Metan	0,98
Etan	0,99
Etilenă	1,02
Acetilenă	0,97
Propan	1,00
n-Butan	1,01
n-Hexan	1,03
n-Octan	1,05
2,2,4-Trimetilpentan	1,02
n-Hexadecan	1,04
Ciclohexan	1,02
Benzen	1,06
Toluen	1,05
p-Xilen	1,03
α-Metilnaftalină	0,96

Așa după cum se poate remarca din tabelul 1, răspunsul relativ al detectorului, raportat la m. mol atom carbon din moleculă, este practic același, indiferent de clasa și structura hidrocarburii utilizate. Rezultatele obținute sînt într-o foarte bună concordanță cu datele din literatură [8].

Prin urmare, conținutul global de hidrocarburi din gazele de eșapament se poate determina cromatografic, raportînd valoarea răspunsului detectorului, corespunzătoare concentrației de hidrocarburi din proba de analizat, la cea a amestecului-etalon (de obicei propan în azot), introdusă în aceleași condiții de lucru. Conținutul de H_c se exprimă astfel în concentrații echivalente de propan.

După această calibrare preliminară, s-a urmărit determinarea concentrației de hidrocarburi din amestecuri sintetice ce conțin hidrocarburi pure.

În figurile 2 și 3 sînt prezentate cromatogramele obținute pentru două amestecuri sintetice cu compoziții cunoscute.

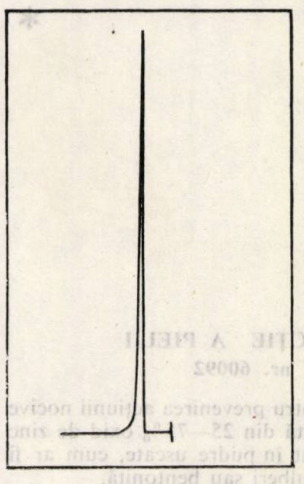


Fig. 2. Cromatograma unui amestec format din: hidrocarburi parafinice (C_1—C_3), olefinice (C_2'' — C_3'') și aromatice (benzen. toluen, *p*-xilen).

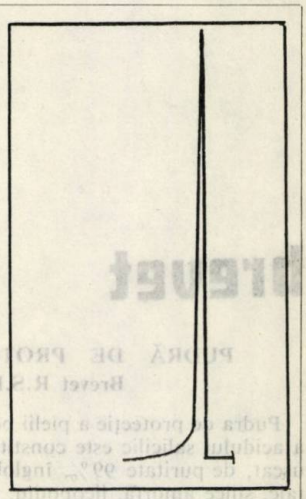


Fig. 3. Cromatograma unui amestec format din: hidrocarburi parafinice (C_1—C_{16}), olefinice (C_2'' — C_3'') și aromatice (α—metilnaftalină).

Prelevarea probelor de gaze de eşapament. La determinarea conţinutului de hidrocarburi, precizia determinărilor depinde într-o mare măsură de tipul recipientului-colector şi de modul de prelevare a probelor de gaze. Astfel, prin folosirea unor pungi din material plastic de tipul polietilenei, erorile au fost mari, datorită adsorbţiei componenţilor hidrocarbonaţi pe pereţii interiori ai acestora. Modificări ale concentraţiilor de hidrocarburi se datoresc, de asemenea, difuziunii şi chiar reacţiilor hidrocarburilor cu oxizii de azot. Mai avantajos s-au dovedit a fi recipienţii din cauciuc, sticlă sau aluminiu. Atenuarea pierderilor s-a putut realiza prin saturarea pereţilor recipienţilor colectori cu probe de gaze, înainte de utilizare, prin menţinerea unei temperaturi ridicate, pentru a se evita condensarea hidrocarburilor grele şi, desigur, prin micşorarea timpului de staţionare pînă la efectuarea măsurătorilor. În cadrul determinărilor noastre, pentru colectarea probelor de gaze s-au utilizat fiole de sticlă şi pungi de cauciuc.

În scopul diminuării modificărilor privind compoziţia, intervalul de timp dintre momentul prelevării probei şi cel al efectuării analizei nu a depăşit 10 min. Nivelul pierderilor a putut fi şi mai mult redus, prin cuplarea directă la un cromatograf. Detalii privind modul de prelevare a probelor de gaze sînt prezentate în articolele [8, 9].

Determinarea conţinutului global de hidrocarburi din probe. Concentraţiile de hidrocarburi din gazele de eşapament s-au determinat lucrînd în condiţii identice cu cele descrise la trasarea curbei de calibrare. Practic se raportează suprafeţele incluse sub vîrfurile de eluţie ale componenţilor hidrocarbonaţi din probele de gaze, la suprafaţa corespunzătoare propanului din amestecul-etalon, introdus în aceleaşi condiţii de lucru. Conţinutul global de hidrocarburi se exprimă astfel prin concentraţii echivalente de propan. În condiţiile de lucru aplicate, concentraţia totală de hidrocarburi poate fi influenţată, însă, de o serie de compuşi oxigenaţi identificaţi în gazele de eşapament (aldehide, alcooli etc.).

Dat fiind faptul că aceşti compuşi se găsesc în concentraţii foarte mici, prezenţa lor nu afectează, practic, conţinutul global de hidrocarburi, determinat experimental.

Concluzii

Metoda adoptată permite dozarea globală a hidrocarburilor din gazele de eşapament ale motoarelor. Metoda este simplă, foarte sensibilă (se pot decela cantităţi de hidrocarburi de pînă la cîteva p.p.m.) şi rapidă (timpul necesar pentru analiza unei probe este de circa 2 min). Reproductibilitatea rezultatelor este de ± 2—5%, pentru concentraţii de hidrocarburi de peste 100 p.p.m. şi de 5—10%, în cazul cînd concentraţiile de hidrocarburi sînt sub 100 p.p.m.

Bibliografie

1. Boy, R. R. SAE Paper nr. 710482, 1971.
2. Caretto, L. S., Chemical Analysis of Air Pollution Sources, Combustion Generated Air Pollution, Plenum Press, New-York, 1971.
3. Jacobs, M. B. The Chemical Analysis of Air Pollutants, Interscience Publishers, New York, 1966.
4. Crouse, H. W. Automotive Emission Control, Mc. Graw-Hill, Düsseldorf, 1966.
5. Springer, A. E. şi Paterson, D. Engine Emission Polluant Formation and Measurement, Plenum Press, New York, 1973.
6. Trestianu, M. D. Studii şi cercetări chimice, **22**, nr. 1, 1974, p. 41.
7. Vasilescu, C. A. Combaterea produşilor poluanţi emişi de motoarele autovehiculelor, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
8. Anghelache, I., Rev. Chim., **26**, nr. 1, 1974, p. 91.
9. Cornea, L., Crăciun, I. şi Anghelache, I. Rev. Chim., **27**, nr. 3, 1976, p. 228.
10. King, J. W., Wilson, K. şi Swartz, J. D. J. Air Pollution Control Assoc., **13**, 1963, p. 73.
11. Jones, L. J., Schuck, A. E., Eldridge, W. R., Endow, N şi Cranz, W. F., J. Air Pollution Control Assoc., **13**, 1963, p. 73.
12. Graiff, B. L., Legate, E. C. şi Robinson, H. I., SAE, Paper nr. 660117, 1966.
13. * * * British Standard Methods for the Sampling and Analysis of Fuel Gases, nr. 3156, 1959.
14. Dimitriades, B. E. şi Seizinger, E. D., Advances in Chromatography, V.M. Dekker, New York, 1968.
17. Dimitriades, B. E. şi Seizinger, E. D., Advances in Chromatography, VIII, M. Dekker, New York, 1969, p. 327.
18. Hahimoto, T., Nagano, H., Tsuda, M., Mozuta, I. şi Demizu, H., Tech. Rev., nr. 9, 1970, p. 50.
19. Papa, J. L., Dinsel, L. D. şi Horris, C. W., J. Chromatog. **6**, 1968, p. 270.
20. Jacobs, S. E., Analyt. Chem., **38**, 1966, p. 43.

* * *

brevet

PUDRĂ DE PROTECŢIE A PIELII
Brevet R.S.R. nr. 60092

Pudra de protecţie a pielii pentru prevenirea acţiunii nocive a acidului salicilic este constituită din 25—75% oxid de zinc uscat, de puritate 99%, înglobat în pudre uscate, cum ar fi talc, silice amorfă, licopodiu, pulberi sau bentonită.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— conferă posibilitatea profilaxiei îmbolnăvirilor profesionale apărute prin manipularea acidului salicilic în industria chimică;

— reduce numărul îmbolnăvirilor profesionale.

Dosar nr. 71773
Data înregistrării: 28.07.1972
Data publicării: 05.04.1976

Int. Cl.: A61 L 23/00
Cl.: 3oi, 10

Titular:
Întreprinderea de produse cosmetice „Farmec", Cluj-Napoca

◇ ◇ ◇

ION OLTEANU
ȘTEFAN CĂTĂNOIU

Probleme ale asimilării execuției separatoarelor de ceață

D.C. 621.928

The main aspects of the typification, production and testing of demisters as well as the problems connected with their manufacture are presented. The production and testing equipment is described and some considerations concerning the best choice as a function of the specific working conditions are included.

Separatoarele de ceață — cunoscute în general sub denumirea de „demistere" — au rolul de a reține particulele lichide antrenate într-o fază gazoasă, ca urmare a unei fierberi, evaporări sub vid, sau unui barbotaj. Această reținere a particulelor se realizează prin variații bruște ale vitezei picăturilor și ale direcției lor de deplasare la trecerea prin rețeaua separatoarelor, ceea ce are ca efect unirea picăturilor care formează ceața, urmată de căderea lor în momentul în care greutatea este mai mare decît forța ascensională a curentului de gaz (fig. 1). Faza gazoasă iese din separator epurată de picături, cu o pierdere de presiune relativ redusă, porozitatea separatorului fiind suficient de mare (volum liber mai mare de 97%).

Utilizarea separatoarelor de ceață oferă o serie de avantaje cum sînt:

a) calitatea fazei gazoase mult îmbunătățită (ex. separarea produselor mai puțin volatile);

b) eliminarea pierderilor produsului prin antrenarea în curentul de gaz;

c) asigură o separare fără a condiționa în mod deosebit viteza de circulație destul de mare pe care o au gazele, cu pierderi de presiune extrem de mici;

d) eficacitatea separării este foarte bună, în jur de 98—99%;

e) dimensiunile și formele sub care se pot utiliza sînt practic nelimitate;

f) montarea este simplă și nu necesită utilaje speciale;

g) greutatea redusă, întreținerea și exploatarea puțin pretențioase, limitîndu-se la examinarea și eventuala spălare periodică.

Sub aspect constructiv, se prezintă sub forma unei structuri reticulare de ochiuri împletite din metal, vată de sticlă, fibre din materiale plastice sau combinații ale acestora.

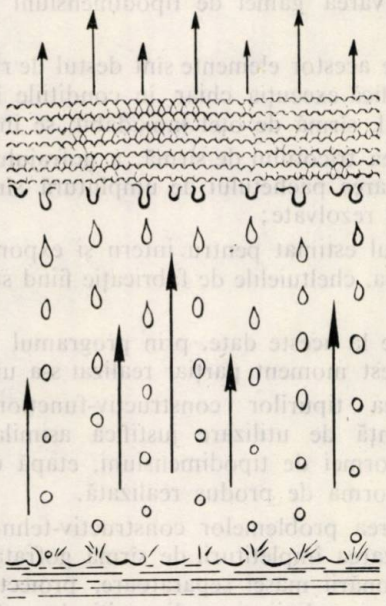


Fig. 1

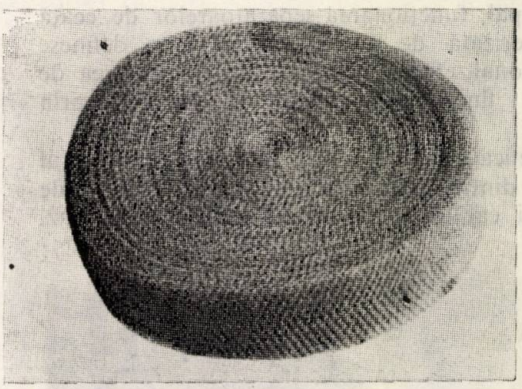


Fig. 2. Separator de ceață tip tampon [6].

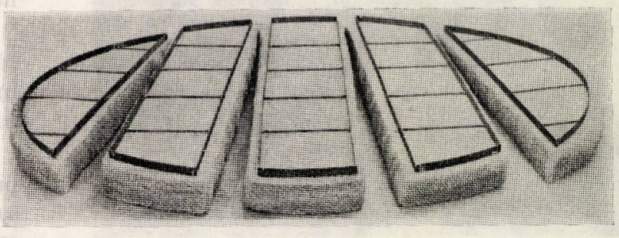


Fig. 3. Separator de ceață tip saltea [5].

Aceste împletituri se montează în trei variante constructive: tampon (fig. 2); saltea (fig. 3); umpluturi (fig. 4), cu grosimi uzuale ale elementului de 100 sau 150 mm, împletitura fiind susținută de rețele de grile din metal — în mod obișnuit din oțel inoxidabil — acestea asigurînd totodată și fixarea separatorului pe suporții din aparatul tehnologic în care se montează.

Benzile de sîrmă tricotată din care se confecționează masa separatoare pentru toate tipurile constructive de separatoare de ceață sînt supuse înainte de asamblare unei operații de gofrare. Gofrajul în benzi mărește pe de o parte suprafața de lucru (suprafața de contact) și uniformitatea structurii masei separatoare, iar pe de altă parte evită tasarea ei în exploatare. Acest gofraj este astfel executat încît facilitează scurgerea lichidului reținut, împiedicînd formarea unor puncte de saturație.

1. Caracteristici tehnice (constructiv-funcționale)

Principalele caracteristici constructive ale demisterelor care determină performanțele acestora în funcționare sînt: suprafața specifică și volumul liber.

Suprafața specifică, definită ca raport între suprafața totală de contact (între sîrma tricotată care formează umplutura și fluidul de lucru) și volumul total ocupat de masa separatoare în stare montată, în m^2/m^3, determină în general și tipul constructiv-funcțional al separatorului și are valori uzuale între 150 și 600 m^2/m^3.

Volumul liber reprezintă raportul între volumul liber (neocupat de împletitură) din interiorul masei separatoare și volumul total, se exprimă în procente și are valori care în mod obișnuit depășesc 97%.

Materialul de construcție (oțel inoxidabil, monel, alamă, materiale sintetice etc.), numărul de straturi, dimensiunea ochiurilor tricotului și diametrul firului determină o altă caracteristică pur constructivă care se atribuie în mod frecvent pentru definirea unui separator, și anume — *masa specifică*.

În principal, funcționarea separatoarelor de ceață este caracterizată de doi parametri care definesc tipul funcțional, eficacitatea separării și pierderea de presiune a fluidului de lucru la trecerea prin separator.

a. Prin eficacitatea separării se înțelege raportul procentual dintre cantitatea de lichid reținută de separator și cantitatea de lichid antrenată de gaz.

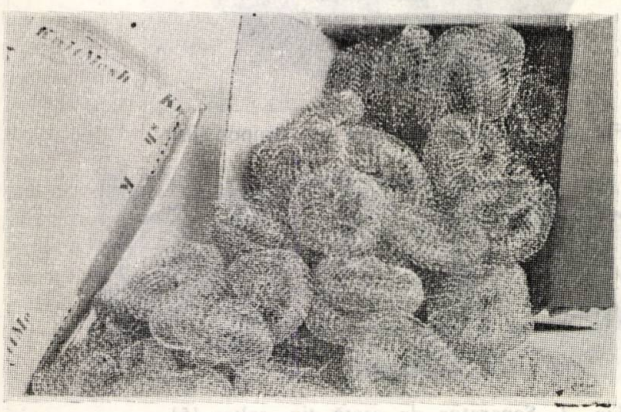


Fig. 4. Separator de ceață tip umplutură [5].

Pentru condiții normale de funcționare eficacitatea separării separatoarelor de ceață este mai mare de 99% și depinde de următorii factori:

— viteza fluidului;

— compoziția sistemului gaz — lichid;

— dimensiunea picăturilor;

— eventuala existență în amestecul gaz — lichid a unor particule solide.

b. Pierderea de presiune a fluidului de lucru la trecerea prin separator.

Pierderea de presiune depinde direct de:

— natura gazului și a lichidului;

— viteza de circulație a fluidului de lucru;

— volumul liber.

În literatura de specialitate se recomandă pentru calculul pierderii de presiune relația:

$$\Delta p = K \cdot \rho \cdot v^2, \quad \text{mm } H_2O \qquad (1)$$

Între K și volumul liber al separatorului există o dependență liniară. Pentru separatoarele din sîrmă tricotată și gofrată valoarea coeficientului K se poate calcula cu o bună aproximație, cu relația:

$$K = 107{,}5 - 1{,}07 \times V_1 \qquad (2)$$

2. Aspecte tehnico-economice ale execuției separatoarelor de ceață

O analiză tehnico-economică bazată pe un studiu statistic al tipurilor constructive, utilizate de principalii beneficiari din industria chimică, a dus la următoarele concluzii:

— ponderea mare de utilizare în industria chimică și petrochimică o au separatoarele de ceață cu masa separatoare executată din împletituri de sîrmă de oțel inoxidabil de tipul 18 Cr/8 Ni, cu suprafețe specifice cuprinse între 150 ÷ 600 m^2/m^3 (cu precădere 257 ÷ 350 m^2/m^3). Acestea reprezintă peste 90% din totalul de separatoare utilizate;

— tipurile constructiv-funcționale produse de diferite firme sînt în general similare, fapt ce facilitează definitivarea gamei de tipodimensiuni pentru execuție;

— costurile acestor elemente sînt destul de ridicate, ceea ce justifică execuția chiar în condițiile în care semifabricatul, sîrmă de oțel inoxidabil, se importă;

— realizarea tricotului de sîrmă, a gofrajului, precum și realizarea pachetului de umplutură sînt probleme tehnic rezolvate;

— consumul estimat pentru intern și export justifică asimilarea, cheltuielile de fabricație fiind suficient de reduse.

Pornind de la aceste date, prin programul de asimilare în acest moment parțial realizat s-a urmărit:

a. Stabilirea tipurilor constructiv-funcționale a căror frecvență de utilizare justifică asimilarea și întocmirea normei de tipodimensiuni, etapă concretizată prin norma de produs realizată.

b. Rezolvarea problemelor constructiv-tehnologice privind realizarea împletiturii de sîrmă gofrată necesară confecționării masei separatoare, proiectarea și execuția unei instalații și a dispozitivelor aferente, etapă realizată.

c. Proiectarea și execuția unui stand de încercări pentru realizarea tuturor testelor de omologare a gamei de tipodimensiuni de separatoare din norma de produs, capabil să asigure simularea condițiilor de funcționare cele mai diverse. Concepția acestui stand, este prezentată în capitolul 4.

d. Pentru trecerea la producția industrială, elaborarea desenelor-tip și a tehnologiilor-tip de execuție și testare care încheie, împreună cu omologarea gamei de produse, programul de asimilare.

3. Mașina de tricotat sîrmă și gofrat tricot

Principala problemă care trebuia rezolvată pentru execuția masei separatoare a fost realizarea tricotului din sîrmă, avînd o anumită contextură, anumite dimensiuni și o anumită caracteristică a gofrajului, astfel încît din combinarea acestor caracteristici să poată fi obținute toate tipurile funcționale și constructive pentru omologare.

În cadrul Centrului de cercetare și proiectare tehnologică pentru fabricație (CCPTF) a fost elaborat proiectul unei instalații automate de tricotat sîrmă și gofrat tricot care permite:

— tricotarea oricărui material trefilabil;

— obținerea unei contexturi a tricotului cu ochiuri avînd dimensiuni cuprinse între 2×2 mm și 20×20 mm;

— execuția unui tricot sub formă de tub care după aplatisare, direct pe mașină, poate avea lățimile calibrate de 100 sau 360 mm;

— gofrarea tricotului în benzi dispuse în V la diverse dimensiuni;

— rularea benzii gofrate în rulouri de 1200 mm diametru.

Realizată într-o construcție compactă, această instalație oferă posibilitatea executării unei game largi de operații într-un spațiu foarte restrîns.

Ca concepție generală instalația este derivată din soluțiile constructive specifice mașinilor clasice de tricotat din industria textilă, asupra cărora s-au operat numeroase modificări impuse de materialul sîrmei și caracteristicile tricotului. În vederea verificării unor soluții constructive, la CCPTF a fost executat prin autoutilare un model simplu al acestei mașini. Pe acest model au fost realizate contexturi

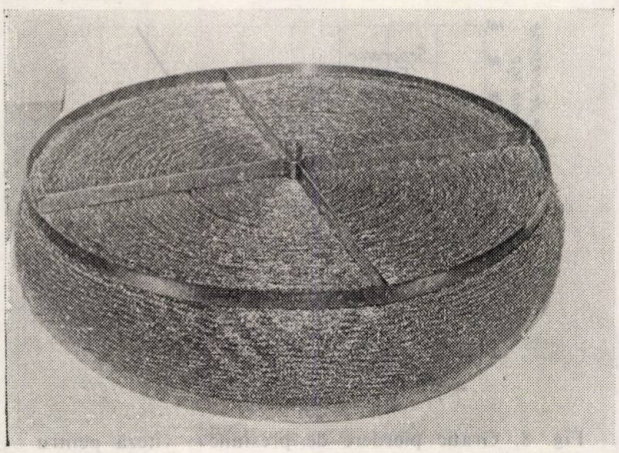


Fig. 5. Separator de ceață tampon-execuție CCPTF

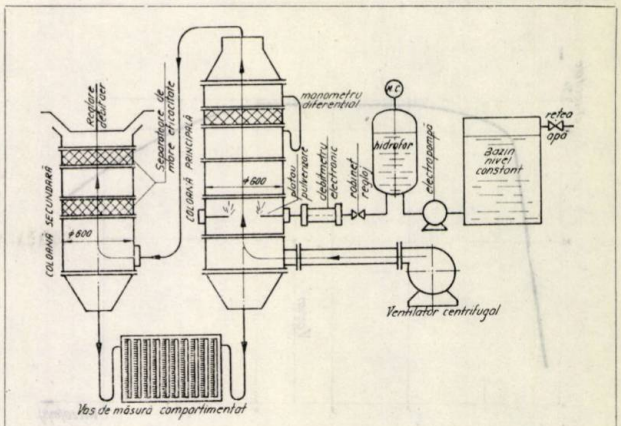


Fig. 6. Stand pentru testarea separatoarelor de ceață.

diferite de tricot prin schimbarea capetelor de tricotat. În figura 5 este prezentat un separator-tampon cu diametrul de 600 mm realizat pe această mașină.

Instalația modernizată, executată deja este formată dintr-un cadru sudat pe care sînt dispuse principalele dispozitive de lucru:

— dispozitive de dirijare a sîrmei;

— dispozitiv de tracțiune a tricotului;

— dispozitiv de gofrat și calibrat;

— dispozitiv de roluit tubul de tricot;

— instalația de automatizare.

4. Testarea separatoarelor de ceață

Pentru testarea performanțelor funcționale ale separatoarelor de ceață din gama de tipodimensiuni, în vederea omologării, a fost conceput un stand de încercări funcționale pentru separatoare cu diametrul $D = 600$ mm (fig. 6).

Așa cum s-a arătat anterior, separatoarele de ceață funcționează într-o mare diversitate de medii, la diferite temperaturi și presiuni. Soluția unui stand care să reproducă toate condițiile reale de funcționare ar fi fost neeconomică dacă nu chiar imposibil de realizat. Deoarece în întreaga literatură de specialitate se fac referiri la încercări ce utilizează ca sistem gaz — lichid mediul aer—apă la presiunea atmosferică și o temperatură normală, s-a optat pentru această variantă.

În principal, standul este format din două coloane avînd diametrul ∅ = 600 executate din tronsoane de plexiglas, demontabile. Aerul este introdus în coloana principală cu ajutorul unui ventilator centrifugal, iar apa este distribuită în curentul ascendent de aer printr-un platou de pulverizare format din 50 de duze pulverizatoare de tipul „cu camere de turbionare", cu ajutorul cărora se poate realiza atît o densitate variabilă de lichid în curentul de gaz, cît și o variere a dimensiunii picăturilor. Debitul de apă pulverizată este reglat și măsurat în mod automat cu ajutorul unui debitmetru electronic și al unui robinet de reglare montate pe conducta de alimentare ce leagă platoul de pulverizare și sistemul hidrofor.

La partea superioară a coloanei principale se montează separatorul supus testării, iar în coloana secun-

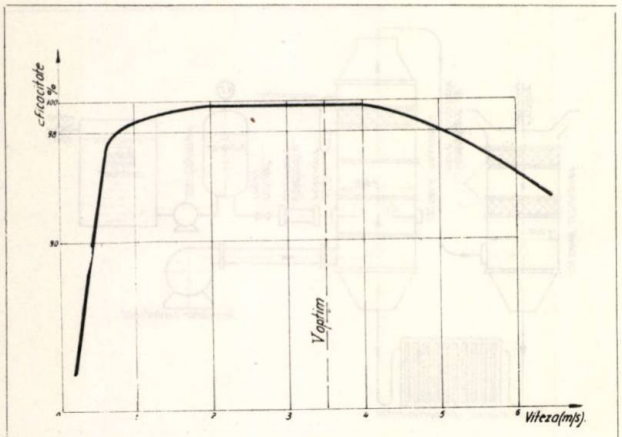


Fig. 7. Grafic eficacitate—viteză pentru mediu aer—apă la presiune atmosferică.

dară sînt montate în serie două separatoare de ceață de mare eficacitate. La partea superioară a coloanei secundare a fost prevăzut un sistem de reglare a debitului de aer. Ambele coloane sînt conectate la un vas de măsură compartimentat.

Principiul de funcționare

Aerul introdus în coloana principală antrenează picăturile de apă pulverizată. La trecerea amestecului aer—apă prin separatorul ce trebuie testat picăturile de apă sînt reținute și cad la baza coloanei, de unde se scurg în vasul de măsură. Aerul împreună cu apa nereținută sînt trecute în coloana secundară unde sistemul de separare format din cele două separatoare de mare eficacitate realizează completa separare.

Măsurarea cantității de apă „nereținută" de separatorul testat (eficacității) se execută pe acest stand în două feluri:

a — diferența dintre indicația debitmetrului și cantitatea de apă scursă din coloana principală (indicată de vasul de măsură);

b — măsurarea cu ajutorul vasului de măsură a cantității de apă reținută în coloana secundară.

Programul de încercări prevede testarea separatoarelor în domeniul vitezelor aerului cuprinse între 1 și 6 m/s și al cantității de apă antrenată cuprinsă între 0 și 1 500 kg/h·m² secțiune.

5. Considerente privind parametrii optimi de funcționare a separatoarelor

În funcționare un separator este caracterizat atît de eficacitatea separării, cît și de pierderea de presiune a fluidului de lucru la trecerea prin separator.

De aceea, la alegerea unui separator care să permită obținerea unei eficacități maxime și a unei pierderi de presiune minime, trebuie analizați factorii care influențează acești parametri.

Pentru un anumit tip funcțional acești parametri depind direct de: viteza gazului, natura gazului și a lichidului de lucru.

Valoarea vitezei de circulație a gazului are importanță primordială pentru eficacitatea separării. O viteză prea mare provoacă o saturație a țesăturii prin frînarea curgerii lichidului separat, ducînd astfel la o reantrenare a lichidului în sus, iar la o viteză prea mică a gazului apare riscul ca picăturile foarte fine de lichid să treacă prin masa separatoare fără să fie oprite de aceasta.

Viteza optimă a gazului pentru care se obține o eficacitate maximă a separării se calculează cu ajutorul formulei:

$$v_{optim} = 0{,}11 \sqrt{\frac{\rho_e - \rho_g}{\rho_g}}, \text{ m/s} \qquad (3)$$

Se recomandă [5, 6] însă ca separatoarele de ceață să se utilizeze în domeniul:

$$v_{min} = 0{,}35\ v_{optim} \qquad (4)$$

$$v_{max} = 1{,}4\ v_{optim} \qquad (5)$$

Alegerea vitezei fluidului în cazul în care se dorește utilizarea cu maximum de eficiență a separatoarelor reprezintă o problemă care trebuie să stea în fața proiectanților de utilaje încă din faza de dimensionare a utilajelor. Plasarea vitezei de lucru în apropierea vitezei optime asigură maximum de randament al separării.

În cazurile în care există posibilitatea apariției unei variații a vitezei în timpul funcționării se recomandă, pentru plasarea procesului de separare într-un domeniu optim de viteză, adoptarea vitezei de proiectare:

$$v_p = 0{,}75\ v_{optim} \qquad (6)$$

La utilizarea separatoarelor de ceață din sîrmă tricotată la presiune atmosferică viteza nu trebuie să depășească 4,5 m/s și nu trebuie să fie mai mică de 1 m/s pentru a se obține o eficacitate foarte bună a separării.

În figura 7 este prezentat graficul variației eficacității funcție de viteza fluidului pentru mediul aer—apă. Se poate observa că eficacitatea scade mai lent în domeniul vitezelor înalte.

Cercetările făcute de unii producători arată că plasarea vitezei curentului de gaz în domeniul vitezelor mari, asigură încă o eficacitate bună a separării, dar prezintă dezavantajul unei pierderi de presiune ridicate, valoarea ei fiind direct proporțională cu pătratul

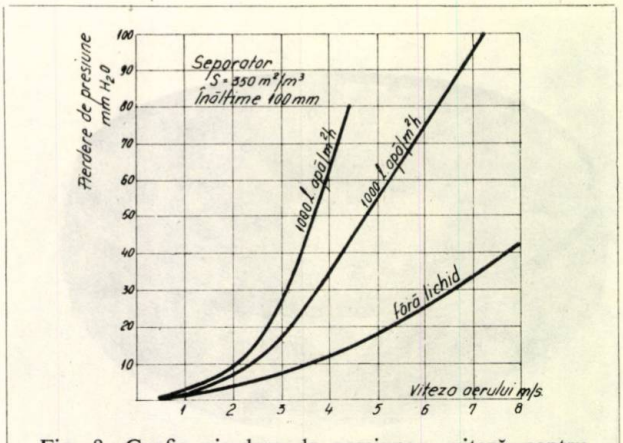


Fig. 8. Grafic pierdere de presiune — viteză pentru mediu aer — apă la presiune atmosferică [6].

vitezei. În figura 8 este prezentat graficul de variație a pierderii de presiune funcție de viteza gazului pentru un separator tip 350, la diverse cantități de lichid antrenate.

Mediul gaz — lichid influențează direct performanțele funcționale ale separatoarelor. Aspectele legate de natura mediului de care trebuie să se țină seama sînt:

a. Densitatea gazului și a lichidului (intră în formulele de calcul al vitezei optime și al pierderii de presiune).

b. Cantitatea de lichid antrenată de gaz.

O cantitate prea mare de lichid în amestecul gaz — lichid poate provoca o saturație a țesăturii metalice pentru anumite viteze ale gazului. Punctul de saturație reprezintă cantitatea de lichid care provoacă saturația țesăturii blocînd practic funcționarea separatorului. Această valoare crește cînd densitatea sau viscozitatea lichidului crește sau cînd viteza scade. În figura 9 sînt trasate curbele punctelor de saturație funcție de viteză.

Pentru asigurarea separării este necesară o cantitate minimă de lichid pentru a se putea umezi împletitura și astfel să se asigure coalescența picăturilor. Ca exemplu, pentru un curent de aer trebuie să existe cel puțin 10 g lichid/m³ aer.

c. Mărimea picăturilor de lichid, care pot fi oprite este dependentă de suprafața specifică a separatorului. Un separator cu suprafața specifică de circa 350 m²/m³ poate reține picături al căror diametru să nu fie mai mic de 5 μ m, iar un separator cu suprafața specifică de circa 600 m²/m³ poate reține picături cu un diametru de circa 1 μ m.

d. Existența antrenărilor solide influențează negativ eficacitatea separării și duce la creșterea pierderii de presiune datorată înfundării masei separatoare. Ca indicații generale se recomandă pentru aceste cazuri alegera unor separatoare cu suprafață specifică mică în condițiile unei viteze de gaz majorate față de utilizările „curate".

În concluzie se poate spune că la alegerea unui separator și a condițiilor de lucru (viteză gaz) se impune o analiză atentă a tuturor acestor factori de care depinde randamentul separării.

Pentru cazurile obișnuite se utilizează pentru dimensionarea separatoarelor nomograme funcție de densitatea gazului, densitatea lichidului și debitul de gaz.

Direcții de extindere a asimilării

Separatoarele de ceață din gama tipizată vor răspunde majorității solicitărilor din acest domeniu atît funcțional, cît și constructiv, acest lucru va aduce importante economii valutare și în același timp va scurta ciclurile de aprovizionare. Din punct de vedere calitativ trebuie subliniat că separatoarele ce fac obiectul acestei asimilări au fost concepute astfel încît să asigure performanțe funcționale superioare celor importate. Astfel, la aceeași suprafață specifică separatoarele românești vor avea pe de o parte un volum liber mai mare, lucru care va influența pozitiv pierderea de presiune, iar pe de altă parte o greutate specifică mai mică lucru care va duce la un preț mai scăzut.

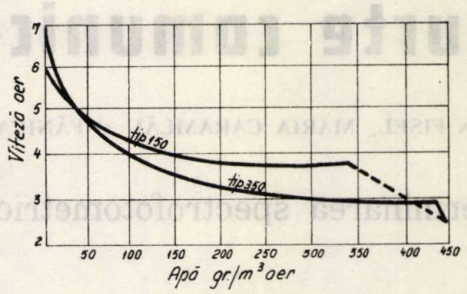


Fig. 9. Grafic puncte de saturație — viteză pentru mediu aer-apă la presiune atmosferică [6]

Dezvoltarea continuă a industriei chimice românești, apariția a noi procedee tehnologice, moderne vor duce fără îndoială la necesitatea proiectării unor utilaje tehnologice avînd caracteristici funcțional-constructive mult superioare. De aceea și în domeniul separatoarelor de ceață trebuie continuată activitatea de cercetare în vederea lărgirii gamei de fabricație prin asimilarea unor tipuri superioare din punct de vedere funcțional (suprafață specifică ridicată) și diversificarea gamei de materiale utilizate la execuția masei separatoare (teflon, polipropilenă, vată de sticlă, monel etc.).

Notații

Δ_p — pierderea de presiune a fluidului la trecerea prin separator, mm H_2O
K — coeficientul pierderii de presiune
V — viteza de circulație a fluidului, m/s
ρ — densitatea fluidului de lucru, kg/m³
ρ_l — densitatea lichidului, kg/m³
ρ_g — densitatea gazului, kg/m³
V_1 — volum liber, %

Bibliografie

1. * * * Studiu tehnico-economic de asimilare a separatoarelor de ceață (elaborator CCPTF-București).
2. * * * N.I.D., 1977, Separatoare de ceață (elaborator CCPTF-Buc.)
3. Pryce Bayley, D., Davies. G. A. Chem. Process. nr. 5, Mai, 1973.
4. Otto H. York, Edward W. Poppele. Chem. Eng. Progr. 59, nr. 6, 1963.
5. *** Knit Mesh Limited, — prospecte.
6. *** Tissmetal Lionel — Dupont — prospecte.

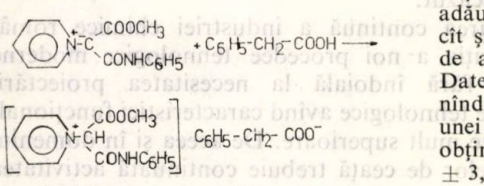
scurte comunicări

SIMON FIȘEL, MARIA CARAMLĂU și FĂNICA BARBU

Determinarea spectrofotometrică a acidului fenilacetic

În mediul de cultură pentru obținerea Penicilinei G, se impune un control sistematic și rapid al acidului fenilacetic folosit ca precursor. Încercările au arătat că este necesară, în prealabil, o separare a acidului prin extracție cu solvenți organici. Au fost selectate două metode spectrofotometrice rapide care se încadrează, în ceea ce privește sensibilitatea, exactitatea și precizia, în limitele cerute de controlul procesului tehnologic.

În prima metodă, s-a folosit ca reactiv piridiniu-N-fenilamidocarbometoximetilida* care are culoare galbenă, iar în prezența acizilor și, în general, a ionilor de hidrogen se decolorează conform reacției:



Scăderea intensității culorii reactivului este proporțională cu concentrația acidului.

Cea de-a doua metodă folosește metavanadații, care în prezența acizilor formează specii chimice colorate. Reacția a fost utilizată la determinarea unor acizi [1—4], și cercetările mai noi [6] arată că, în soluție apoasă, în funcție de *p*H și de concentrație, apar numeroase specii chimice. Astfel, la *p*H = 7, în soluții diluate predomină anionul monometavanadic (VO_3^-), iar în soluții mai concentrate, anionul trimetavanadic ($V_3O_9^{3-}$). Sub *p*H = 7, în soluție apar specii de ioni decavanadici $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ etc., care sînt colorați în galben și sînt stabili în domeniul de *p*H = 4—5. Deci, se poate presupune că apariția culorii galbene se datorește, mai ales, reacției dintre trimetavanadat și protonii proveniți de la acidul fenilacetic:

$$10V_3O_9^{3-} + 12H^+ \rightarrow 3V_{10}O_{28}^{6-} + 6H_2O \qquad (2)$$

1. Determinarea acidului fenilacetic cu piridiniu-N-fenilamidocarbometoximetilida

La 5 ml mediu de cultură, care conține 0,04—0,2 mg/ml acid fenilacetic, se adaugă, într-o pîlnie de separare, 0,5 ml acid sulfuric 10 N și 0,5 g sulfat de sodiu anhidru și se extrage prin agitare puternică acidul fenilacetic timp de 15 min, cu 25 ml toluen. Faza organică se centrifughează timp de 10 min la 3 000 rot./min pentru îndepărtarea urmelor de apă. Din stratul cu toluen se iau 5 ml, se adaugă 2 ml soluție de ilidă 0,025 g% în toluen și se păstrează la întuneric. Se măsoară repede absorbanța la 455 nm în cuve de 1 cm, folosind drept martor toluen.

Dreapta de etalonare obținută pentru soluții apoase care conțin 0,04—0,25 mg/ml, acid fenilacetic a fost trasată întocmai ca și pentru mediile de cultură. Ea concordă satisfăcător cu o dreaptă obținută pentru soluții preparate prin adăugarea acidului la mediul de cultură, cît și cu o concentrație corespunzătoare de acid fenilacetic dizolvat în toluen. Datele au fost prelucrate statistic, obținîndu-se domeniul de dispersie. În cadrul unei probabilități de 0,95, rezultatele obținute se încadrează în $R = 99{,}36 \pm \pm 3{,}87\%$.

2. Determinarea acidului fenilacetic cu metavanadat de amoniu

Acidul fenilacetic din mediile de cultură a fost extras fie cu toluen, fie cu un amestec de eter etilic—eter de petrol.

2.1. *Extracția cu toluen și determinarea acidului fenilacetic cu metavanadat de amoniu*

Extracția acidului fenilacetic cu toluen din mediile de cultură, cît și din soluțiile apoase, pentru a se obține dreapta de etalonare, se execută întocmai ca la determinarea cu ilidă. Apoi se iau 15 ml din stratul cu toluen și se extrage cu 5 ml soluție apoasă 0,1% metavanadat de amoniu. Faza apoasă colorată în galben se determină spectrofotometric la 390 nm în cuve de 1 cm grosime, folosind ca martor o soluție apoasă 0,1% de metavanadat de amoniu. $R = 99{,}35 \pm 3{,}8\%$.

2.2. *Extracția cu amestec de eter etilic—eter de petrol și determinarea acidului fenilacetic cu metavanadat de amoniu*

La 5 ml mediu de cultură, care conține 0,04—0,2 mg/ml acid fenilacetic, sau soluții apoase avînd aceleași concentrații, pentru determinarea curbei de etalonare, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric 10 N și 1 ml soluție de sulfat de zinc 30%; se încălzește pe baie de apă pînă la circa 90°C și se adaugă 1 ml soluție de ferocianură de potasiu 15%. Se continuă încălzirea pînă ce precipitatul care se formează se colorează slab în verde. Probele răcite se centrifughează 10 min la 3 000 rot/min, apoi se filtrează în pîlnii de separare, prin hîrtie cu pori medii, și se spală cu 2—3 ml apă bidistilată. Se adaugă 5 ml amestec 1:1 (v/v) eter etilic—eter de petrol și se extrage agitîndu-se 2 min. Se separă fazele organice în alte pîlnii de separare, iar fazele apoase se extrag din nou cu 5 ml amestec de eter etilic—eter de petrol. În final, pîlniile se clătesc cu 2 ml amestec extractant. La fazele organice reunite se adaugă 5 g sulfat de sodiu anhidru și se agită puternic 1 min. În continuare fazele organice uscate se filtrează pe hîrtie de filtru cu pori medii, trecîndu-le prin puțin sulfat de sodiu anhidru. În final se spală pîlniile cu 2—3 ml amestec eter etilic—eter de petrol. Fazele organice astfel obținute se extrag prin agitare, timp de 2 min, cu 10 ml soluție apoasă de metavanadat de amoniu 0,1%, iar faza apoasă se determină spectrofotometric la 390 nm în cuve de 1 cm grosime, folosindu-se ca martor o probă prelucrată identic cu probele care conțin acid fenilacetic. Rezultate similare se obțin dacă se determină curba de etalonare în mediul de cultură. $R = 99{,}28 \pm \pm 3{,}92\%$

Concluzii

Au fost elaborate două metode de analiză a acidului fenilacetic extras cu solvent din mediile de cultură, una folosind ca reactiv piridiniu-N-fenilamidocarbometoximetilida și alta, metavanadat de amoniu. Metodele se încadrează, în ceea ce privește sensibilitatea, exactitatea, precizia și rapiditatea, în limitele cerute de beneficiar.

Compusul care rezultă din reacția acidului fenilacetic cu ilida este fotosensibil, fapt pentru care la executarea analizei sînt necesare precauții speciale.

*) Reactivul a fost sintetizat de Gh. Surpățeanu.

Bibliografie

1. Pohloudek - Fabini, R., și Beyrich, Th., Organische analyse, Geest u Portig, Leipzig, 1975, p. 127.
2. Mitchell, C. A., Analyst, **58**, 1933, p. 279.
3. Underhill, F. P., Peterman, F. I. și Krause, A. G., J. Pharm. Therap., **43**, 1931, p. 351.
4. Luthardt, K. și Pohloudek-Fabini, R., Pharm. Zentralhalle Deutsch. **96**, 1957, p. 453.
5. Ripan, R. și Ceteanu, I. Chimia metalelor. II, Ed. didactică și pedagogică, București, 1969, p. 132.

▲ ▲ ▲

ILEANA NEAMȚIU

Analiza cromatografică în strat subțire a unor fosfonați derivați de la acenaften

Datorită activității anticolinesterazice a unor compuși organofosforici derivați de la acenaften, și anume fosfonații obținuți printr-o reacție de tipul Michaelis- Becker [1, 2], separarea, identificarea și dozarea lor au o foarte mare importanță.

Pînă în prezent formarea fosfonaților a fost determinată doar indirect [3, 4], prin dozarea sării (ClNa, BrNa, INa). Dozarea prin metoda cromatografică în strat subțire cu ajutorul densitometriei este o tehnică extrem de rapidă și sensibilă. Această lucrare reprezintă o aplicație a cromatografiei în strat subțire și a metodei densitometrice la analiza fosfonaților.

Materiale și metoda folosită

— Plăci cromatografice de 20×20 cm, cu silicagel G (Merck), cu grosimea de strat 250 μm, activate 10 min la 120°C;
— Chromoscan Joyce-Löebl MK II (filtrele 58, 10D. apertură 1005);
— microseringă Hamilton de 10 μl;
— developanți:
A) hexan: cloroform (1:1);
B) cloroform: acetonă (9:1);
C) hexan: acetonă: acetat de butil (4:1:5);
D) cloroform: acetonă: hexan (5:4:1);
E) cloroform.
— reactivi de identificare:

1) reactiv molibdenic după Lamotte [5] (250 ml molibdat de amoniu 4% + 25 ml acid sulfuric 95%+80 ml acid percloric 70%);

2) reactiv Neubert:
a) soluție 2% I_2 în cloroform;
b) soluție 0,1 N I_2 în H_2SO_4 20% (1:1) [6];

3) soluție acetonică de Cl_2Co 1% [7].

— 1-acenaftenilfosfonați (metil, etil, *i*-propil, *n*-butil și *sec*-butil) proaspăt distilați;

— soluție-standard de 1-dietilacenaftenilfosfonat 16,6.10³ μg/ml în benzen. Cantități cuprinse între 16,6 și 50 μg din soluția-standard se aplică pe placa cromatografică cu o microseringă Hamilton de 10 μl. Ca developant s-a folosit sistemul cloroform: apă (9:1), iar pentru identificare s-a utilizat reactivul molibdenic.

Rezultate și discuții

Pentru separarea acenaftenilfosfonaților s-a folosit drept adsorbant silicagel G (Merck), studiindu-se o serie de sisteme de solvenți pentru developare. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu sistemul B. S-a constatat de asemenea că odată cu creșterea grupării alchil atașată la fosfor *Rf*-ul substanței scade. Acest fapt este în concordanță cu influența grupării alchil legată de fosfor asupra polarității și electronegativității moleculei. Valorile R_f sînt date în tabelul 1. Pentru identificarea fosfonaților s-au studiat trei reactivi. Sensibilitatea reactivului Neubert a fost mai mare în comparație cu reactivul molibdenic, dar stabilitatea culorii a fost doar de 30 min. Datele asupra sensibilității și stabilității reactivilor de identificare sînt date în tabelul 2.

Pentru determinări cantitative s-a găsit o relație liniară între aria vîrfului și radicalul concentrației, demonstrată în figura 1. Aceasta a fost confirmată prin calcularea coeficienților de corelație pentru o serie de concentrații aplicate pe șase plăci diferite. În fiecare caz, coeficientul de corelație γ a fost în jur de 1. Cu toate acestea, panta și intercepția liniei de regresie variază de la placă la placă. Deviația-standard calculată este de 1,86.

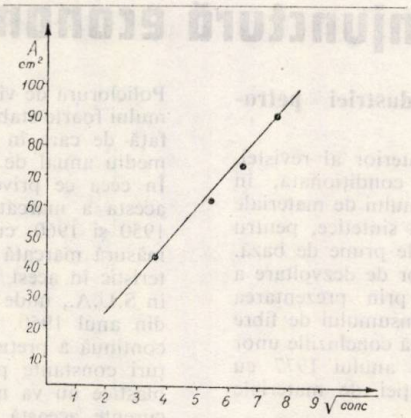


Fig. 1. Aria vîrfului în funcție de radicalul concentrației.

Concluzii

Din datele obținute se constată că cromatografia în strat subțire oferă o tehnică sensibilă și rapidă pentru separarea, identificarea și determinarea acenaftenilfosfonaților. S-au stabilit developantul și reactivul de identificare optime, precum și o metodă densitometrică de dozare aplicabilă pentru întreaga serie de 1-acenaftenilfosfonați.

Tabelul 1

VALORILE R_f ALE 1-ACENAFTENILFOSFONAȚILOR ÎN FUNCȚIE DE DEVELOPANȚII FOLOSIȚI (A—E)

Nr.	Substanța —OR	A	B	C	D	E
1	$-(OCH_3)_2$	0,12	0,52	0,58	0,60	0,20
2	$-(OC_2H_5)_2$	0,18	0,72	0,68	0,67	0,28
3	$-i\text{-}(OC_3H_7)_2$	0,20	0,75	0,70	0,78	0,30
4	$-n\text{-}(OC_4H_9)_2$	0,24	0,81	0,78	0,80	0,31
5	$-sec\text{-}(OC_4H_9)_2$	0,25	0,84	0,82	0,85	0,34

Tabelul 2

SENSIBILITATEA ȘI STABILITATEA CULORII REACȚIEI DE IDENTIFICARE FAȚĂ DE REACTIVII FOLOSIȚI

Substanța —OR	Reactivul de identificare					
	Neubert		molibdenic		soluție acetonică de Cl_2Co 1%	
	sensibilitate, μg	stabilitatea culorii, min	sensibilitate, μg	stabilitatea culorii, h	sensibilitate, μg	stabilitatea culorii, min
$-(OCH_3)_2$	2,6	30	10,5	cîteva ore	50	20
$-(OC_2H_5)_2$	2,1	30	10	cîteva ore	50	20
$-i\text{-}(OC_3H_7)_2$	3	30	12	cîteva ore	60	20
$-n\ (OC_4H_9)_2$	3,2	30	11,5	cîteva ore	56	20
$-$ sec $(OC_4H_9)_2$	2,8	30	10,5	cîteva ore	60	20

Bibliografie

1. Vîlceanu, R., Szabadai, Z., Neamțiu, I. și Pod, L. Studya Biophysica, **42**, nr. 2, 1974, p. 135.
2. Vîlceanu, R. și Neamțiu, I. Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 153.
3. Kosolapoff, G. M. J. Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 1 180.
4. Abramov, V. S. și Morozov, M. M. Zhur. Obscei Himii, **22**, 1952, p. 257.
5. Lamotte, A. Francina, A. și Merlin, J. C. Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci., **182**, 1970, p. 331.
6. Neubert, G. J. Chromatog., **20**, 1965, p. 342.
7. Donner, R. și Lohs, Kh. J. Chromatog., **17**, 1965, p. 1965.

▲ ▲ ▲

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspectivele privind dezvoltarea industriei petrochimice

Așa cum s-a menționat și în numărul anterior al revistei, dezvoltarea industriei petrochimice este condiționată, în special, de dinamica de dezvoltare a consumului de materiale plastice, de fibre sintetice și de cauciucuri sintetice, pentru care industria petrochimică asigură materiile prime de bază. Pentru a continua prezentarea perspectivelor de dezvoltare a industriei petrochimice inițiată anterior prin prezentarea dinamicilor de creștere a producției și a consumului de fibre și de elastomeri, în această notă se prezintă concluziile unor studii de prognoză întocmite la sfîrșitul anului 1977 cu privire la dinamica de creștere a producției de materiale plastice.

Începînd din anul 1965, pe plan mondial, producția de materiale plastice a fost determinată de cinci mari grupe de produse, și anume: polietilena de joasă densitate, polietilena de înaltă densitate, polipropilena, polistirenul și copolimerii stirenici și policlorura de vinil. În perioada 1965—1975, producția mondială a acestor produse a crescut de la 7 la 34 mil. t. Pentru țările capitaliste, în perioada 1976—1987, se estimează că producția de materiale plastice va cunoaște un indice mediu anual de creștere de 9%, de la 28 mil. t în anul 1976 la 71 mil. t în 1987. Defalcat pe ani, pe baza studiului de prognoză întocmit de Compania engleză ICI, indicele de creștere a producției va atinge 10% în perioada 1977—1982 și numai 8% în perioada 1983—1987. În comparație cu indicele mediu anual de creștere a producției de materiale plastice din perioada 1967—1977, din țările capitaliste, care a fost de 13%, cu un vîrf de 20% la începutul acestui deceniu și cu un proces de stagnare în anii 1974—1975, indicele de creștere pentru perioada 1976—1987 pare a fi mai mic.

Trebuie subliniat faptul că dacă cele cinci grupe de produse principale amintite reprezentau în producția de materiale plastice a țărilor capitaliste 80% din totalul producției în anul 1965, în prezent ele reprezintă 95% din totalul producției și se apreciază că în următorul deceniu ponderea acestora va rămîne neschimbată.

În ceea ce privește dinamica consumului de polietilenă de joasă densitate, consumul țărilor capitaliste se prevede a spori de la 7,8 mil. t în anul 1976 la 19 mil. t în anul 1987, marcînd o creștere medie anuală de 8% față de 12%, cît a prezentat în perioada 1967—1976.

Consumul de polietilenă de înaltă densitate va crește în țările capitaliste de la 3,5 mil. t în anul 1976 la 9,3 mil. t în anul 1987, marcînd un indice mediu anual de creștere de 10% în primii ani și apoi de 8% în ultimii ani. Acești indici sînt, de asemenea, mai reduși față de cel mediu de 14%/an atins în perioada 1967—1976 și datorită faptului că în multe domenii de utilizare polietilena de înaltă densitate a început să fie înlocuită de polipropilenă.

Cea mai interesantă dinamică de consum se întîlnește la polipropilenă. În anul 1965, consumul mondial de polipropilenă era de numai 300 000 t din care 50% reprezentau consumul S.U.A. În anul 1966 s-a întocmit un studiu de prognoză care prevedea pentru țările capitaliste pentru anul 1976 un consum de 2,6 mil. t consum ce s-a atins încă din anul 1974. Pentru perioada 1976—1987 dintre toate materialele termoplastice pentru polipropilenă se prevede cel mai mare indice de creștere a consumului, și anume 13%/an, consumul urmînd să se mărească în aceste țări de la 3,1 mil. t în anul 1976 la 11,3 mil. t în 1987.

În ceea ce privește polistirenul, în ultimii douăzeci de ani indicele mediu anual de creștere a consumului în țările capitaliste a fost de 12%. Pentru perioada 1976—1987 se prevede pentru aceleași țări un indice mediu de creștere de 7,5%, consumul total urmînd să se mărească de la 5,1 mil. t în 1976 la circa 13 mil. t în anul 1987.

Policlorura de vinil a cunoscut un indice de creștere a consumului foarte stabil în perioada 1966—1976, și anume de 11%, față de care în perioada 1976—1987 se prevede un indice mediu anual de creștere a consumului de numai 7%.

În ceea ce privește nivelul prețurilor materialelor plastice, acesta a marcat o tendință de scădere continuă între anii 1950 și 1960, cu toate că această tendință a fost în mare măsură marcată de procesul de inflație. Un exemplu caracteristic în acest sens îl constituie prețul policlorurii de vinil în S.U.A., unde în anul 1960 acesta reprezenta 25% din cel din anul 1950. În ultimii ani, însă, se remarcă o creștere continuă a prețurilor. În perspectivă, se apreciază că în prețuri constante pentru deceniul următor prețul materialelor plastice nu va marca o tendință de creștere, dar în prețuri curente această tendință va apărea ca urmare a procesului de inflație, situație în care într-o serie de utilizări nivelul prețului va împiedica creșterea consumului.

Pentru acoperirea consumului de materiale plastice al țărilor capitaliste, de 71 mil. t la nivelul anului 1987, față de capacitatea totală instalată de circa 35 mil. t sînt necesare investiții estimate la 50 miliarde dolari, respectiv 5 miliarde dolari anual, ceea ce reprezintă circa 3% din volumul total de investiții din aceste țări.

Pe zone geografice, situația se prezintă astfel:

— în anul 1976, consumul de materiale termoplastice din țările vest-europene a atins 10,5 mil. t, față de 9,2 mil. t în S.U.A. La nivelul anului 1987, consumul țărilor vest-europene se apreciază că va fi egal cu cel din S.U.A. și va atinge 24 mil. t. Dintre produse se apreciază că în vestul Europei se va consuma mai multă policlorură de vinil decît în S.U.A. și mai puțini polimeri stirenici, așa cum rezultă din următorul tabel (mii t).

	1976		1987	
	Europa de Vest	S.U.A.	Europa de Vest	S.U.A.
Polietilenă de joasă densitate	3 100	2 400	6 200	6 000
Polietilenă de înaltă densitate	1 180	1 250	2 900	3 100
Polipropilenă	770	1 040	3 000	3 600
Polistiren (inclusiv ABS)	1 620	1 880	3 600	5 300
Policlorură de vinil	3 300	2 110	6 700	4 400
Total termoplastice uzuale	9 970	8 680	22 400	22 400
Termoplastice speciale	460	520	1 180	1 630
Total termoplastice	10 530	9 200	23 580	24 030

În ceea ce privește evoluția consumului de materiale plastice în Japonia, trebuie menționat faptul că această țară a suferit foarte mult în ultimii ani din cauza crizei de energie, așa încît fenomenul de regresiune din anii 1973—1974 a fost mai intens decît în celelalte țări capitaliste.

Pe de altă parte, datorită densității foarte ridicate a populației, sînt de rezolvat probleme foarte dificile în legătură cu protecția mediului înconjurător, fapt care îi determină pe experți să aprecieze că indicele de creștere a consumului de materiale plastice uzuale va atinge în următorii zece ani o valoare medie anuală de 7%, iar cel de materiale plastice speciale, de 9%. În celelalte țări capitaliste (în afara celor vest-euro-

pene, a Japoniei și a Statelor Unite), se va înregistra un indice de creștere a consumului de materiale plastice de 11% anual, pînă în 1980, cu toate că majoritatea acestor țări sînt importatoare și vor ajunge în anul 1987 la un consum total de circa 20 mil. t.

După cele cinci grupe de materiale plastice uzuale care se fabrică în instalații de mare tonaj și pentru care industria petrochimică trebuie să asigure cantitățile necesare de etilenă (pentru cele două tipuri de polietilenă și policlorura de vinil), propilenă (pentru polipropilenă și oxoalcoolii necesari plastifianților pentru policlorura de vinil) și stiren (pentru polistiren) aceasta trebuie să asigure și materiile prime necesare fabricării așa-numitelor materiale plastice speciale, a căror dinamică de consum, exprimată în mii t, în țările capitaliste se estimează a fi, pe sortimente, următoarea:

	1976	1987
Poliamide	330	1020
Acrilice (plăci și rășini)	380	620
Elastomeri termoplastici	140	500
Policarbonați	140	400
Poliacetali	120	300
Polifenileni modificați	80	270
Rășini celulozice	125	240
Poliesteri termoplastici	20	140
Produși fluorocarbonați	15	40

Nivelul relativ redus al fiecărei grupe și, în cadrul acesteia al diferitelor tipuri de poiimeri care o alcătuiesc se datorește, în primul rînd, nivelului de preț relativ ridicat al acestor produse în comparație cu materialele plastice uzuale. Practica a dovedit că numai polimerii pentru care există posibilitatea reducerii continue a costurilor și în mod corespunzător a prețurilor de livrare cunosc o dinamică crescîndă a consumului. Un exmplu pozitiv în acest sens sînt poliamidele, care pot fi armate cu materiale anorganice și, în special, cu fibre de sticlă.

În deceniul care urmează se apreciază că o cale importantă de reducere a prețului produselor din materiale plastice constă în armarea lor cu materiale minerale mai ieftine, ca, de exemplu, talcul, în cazul polipropilenei. În plus, aceste materiale de umplutură fac ca produsele prelucrate să fie mai puțin combustibile, iar prin ardere să degaje mai puțin fum.

De altfel, pentru realizarea acestui ultim deziderat se manifestă tendința de introducere a unor polimeri aromatici, care prezintă simultan și o rezistență superioară la temperaturi ridicate, precum și proprietăți mecanice superioare. Primul polimer din această grupă poate fi considerat policarbonatul, deși conține un procent destul de mare de lanțuri alifatice. Adevărații polimeri aromatici sînt ariletersulfonele și sulfura de polifenilenă.

O altă grupă care prezintă proprietăți contrare tendinței menționate este cea a elastomerilor termoplastici, care pot fi prelucrați prin injecție sau extrudere și care găsesc un important debușeu în industria de automobile.

tehnico-științifice

Fabricarea amoniacului cu ajutorul energiei solare

Cercetătorii de la Universitatea San Diego din California au reușit să producă pentru prima dată amoniac într-o celulă solară-pilot, plecînd de la azot și apă. Spre deosebire de procedeul obișnuit, Haber-Bosch, care necesită temperaturi de 500°C și presiuni de 350 atm, conform noii metode, condițiile de reacție sînt simple, și anume: un amestec de azot și catalizator saturat cu vapori de apă este suficient pentru a produce amoniac la temperatura de 30°C. Perspectiva de aplicare a noului procedeu pare, deocamdată, limitată numai la regiunile puternic însorite.

Conform afirmațiilor cercetătorilor, schema unei instalații experimentale este următoarea: un flux de azot gaz este trecut peste un pat de catalizator pulverizat. Razele solare, colectate și concentrate cu ajutorul unor oglinzi sau după o altă tehnică, sînt dirijate pe patul de catalizator. Amoniacul astfel produs poate fi absorbit în acid fosforic, obținîndu-se direct fosfat de amoniu, utilizabil ca îngrășămînt.

Insecticide pe bază de piretrinoizi de sinteză

Piretrinoizii, care se definesc ca esteri formați dintr-un radical acid cu unul sau doi carboni asimetrici și un radical alcool cu sau fără carbon asimetric, se pot clasifica în două mari categorii: piretrinoizii fotolabili, de obicei limitați la utilizări casnice, și cei fotostabili, care au deschis un nou domeniu de utilizare în agricultură.

Un rol decisiv în sinteza acestora a avut-o chimistul englez Elliot și colaboratorii săi, care i-au descoperit în 1967 și, respectiv, 1973.

Datorită stereoizomerismului pe care îl prezintă acești produși, realizarea lor industrială în condiții economice este destul de greoaie.

Societatea Roussel Uclaf, a reușit ca într-un timp relativ scurt să izoleze izomerul cel mai activ, și anume decametrinul, unul dinte cei opt izomeri posibili, denumit izomer RRS sau *d-cis*, de unde și denumirea comercială a produsului „Decis". Acesta este un insecticid de o sută de ori mai puternic decît DDT, de 50 de ori decît malationul, de 40 de ori decît parationul și de 80 de ori decît carbarilul.

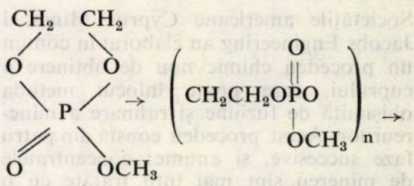
Ca toți piretrinoizii fotostabili, Decis-ul, care este absorbit rapid de particulele de sol, nu poate fi aplicat ca insecticid pentru sol, ci pe frunze.

Acțiunea sa specifică asupra insectelor permite utilizarea în doze foare mici, ceea ce asigură o securitate mult mai mare pentru persoanele care îl aplică în comparație cu insecticidele uzuale folosite în tratamentul foliar.

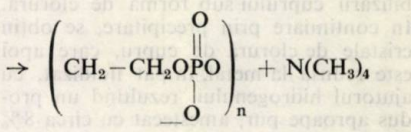
Acest produs nu se acumulează în natură, se degajă progresiv sub acțiunea luminii și a oxigenului, precum și în sol. De asemenea, remanența sa este foarte mică, și anume se poate exprima în p.p.b. În prezent, Decis-ul se fabrică în Uzina de la Neuville sur Saône a societății Roussel Uclaf, specializată în sinteza moleculelor cu grad mare de complexitate, la o capacitate de 50 t/an. A doua instalație este în construcție pe aceeași platformă și urmează să producă încă 225 t/an.

O nouă clasă de polielectroliți

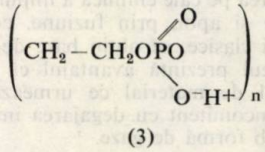
Un grup de cercetători polonezi a pus la punct fabricarea unei noi clase de polielectroliți acizi, care au la bază esterii fosforici. Aceștia se obțin prin deschiderea ciclului esterului fosforic în prezența izobutilatului de aluminiu, urmată de saponificarea, în prezența trimetilaminei, apoi regenerarea sub formă acidă prin trecerea pe o rășină schimbătoare de ioni:



(1)



(2)



(3)

Poliesterul metilic (1) și poliacidul (3) sînt substanțe solide incolore, hidrosolubile, cu proprietăți de elastomeri, în timp ce sarea de trimetilamină (2), deși solubilă, nu este elastomer. Masele moleculare sînt cuprinse între 300 și 300 000.

Filme dielectrice pentru temperaturi înalte

Societatea Exxon a pus la punct fabricarea unui film dielectric, pe care l-a denumit Tradlon, capabil să suporte temperaturi de pînă la 155°C, ce poate concura cu poliimida Kapton, produsă de Du Pont. Noul produs are la bază rășina acidului poliparabanic și este mai ieftin decît toate celelalte filme utilizate în industria electronică. Exxon a început comercializarea acestui produs concomitent cu construirea pe platforma sa de la Baytown — Texas a unei instalații de Tradlon.

Glicerină din alge

Criza mondială a petrolului începută în anul 1973 a făcut ca costul glicerinei de sinteză, pornind de la propilenă, să crească, fapt ce s-a reflectat și în prețul produselor fabricate din aceasta, cum ar fi: produsele cosmetice și farmaceutice detergenții, explozivii etc.
Societatea Koor Food Industries în colaborare cu Institutul Weizmann și Israel Oceanographic Limnological Research Ltd. au studiat și au pus la punct un procedeu de extracție a glicerolului din alge. Datorită rapidității de reproducere a algelor, acest procedeu, aflat deja în fază semiindustrială, permite obținerea unor cantități importante de glicerol la un preț relativ mic.
Un alt avantaj al procedeului, care nu poate fi neglijat, îl constituie faptul că un subprodus din această fabricație, foarte bogat în proteine, s-a dovedit a fi utilizabil în alimentația animalelor.

Un procedeu nou de rafinare a cuprului

Societățile americane Cyprus Mines și Jacobs Engineering au elaborat în comun un procedeu chimic nou de obținere a cuprului, care poate înlocui metoda obișnuită de fuziune și rafinare a minereurilor. Acest procedeu constă din patru faze succesive, și anume: concentratele de minereu sînt mai întîi tratate cu o soluție de clorură ferică în vederea solubilizării cuprului sub formă de clorură. În continuare prin precipitare, se obțin cristale de clorură de cupru, care apoi este redusă la metal, în pat fluidizat, cu ajutorul hidrogenului, rezultînd un produs aproape pur, amestecat cu circa 8% silice.
Ultimele faze ale procedeului constau în eliminarea pe cale chimică a impurităților restante și apoi, prin fuziune, conform metodei clasice, se obțin bare de cupru. Procedeul prezintă avantajul că reduce volumul de material ce urmează a se topi concomitent cu degajarea impurităților sub formă de gaze.

Un nou procedeu pentru fabricarea catalizatorilor

Societatea Schering a pus la punct fabricarea unui nou produs, și anume diclorura de izobutilaluminiu (IBADIC), care urmează a se produce în curînd în cantități importante. Diclorura de izobutilaluminiu se poate utiliza la prepararea catalizatorilor pentru fabricarea poliolefinelor (de tip Ziegler) sau a catalizatorilor Friedel-Crafts.

Eficiența economică a fabricării proteinelor monocelulare

În ultimele două decenii s-au înregistrat progrese substanțiale în ceea ce privește producția de proteine obținute pe cale microbiologică, datorită faptului că pe cale fermentativă masa proteică se dublează la fiecare două ore, ritm ce nu poate fi întîlnit la nici o cultură de cîmp. Proteinele monocelulare pot fi obținute prin două categorii de procedee: unele care pornesc de la hidrații de carbon existenți în deșeurile vegetale și altele care folosesc ca sursă de carbon și de energie hidrocarburi sau derivate ale acestora.
Prima categorie prezintă avantajul folosirii unor materii prime care se regenerează anual, dar prezintă dezavantajul imposibilității realizării unor instalații de capacități mari, întrucît acestea ar implica colectarea lor de pe mari suprafețe și transportul pe distanțe mari al unor deșeuri vegetale voluminoase, care măresc costul proteinelor rezultate, făcîndu-le necompetitive.

Cea de-a doua categorie de tehnologii folosesc procedee de fermentație aerobică pentru obținerea de drojdii sau bacterii și au avantajul că permit realizarea unor capacități mari de producție. Ca sursă de carbon și de energie se folosesc fie *n*-parafinele, fie metanolul. În aceste instalații se consumă energie pentru sterilizarea și suflarea aerului necesar fermentației, pentru purificarea proteinelor brute rezultate prin fermentație și pentru uscarea acestora.
Procedeele și mediul de cultură diferă în funcție de natura microorganismelor folosite. Compania British Petroleum folosește ca sursă de carbon *n*-parafinele, iar ca microorganism — o drojdie. Datorită solubilității reduse a *n*-parafinelor în apă, pentru realizarea unei suspensii omogene, mediul de cultură trebuie amestecat intens.

Pe baza acestui procedeu Compania Italproteine a construit în Sardinia, în anul 1976, o instalație cu o capacitate de 100 000 t/an. O altă instalație folosind ca materie primă tot *n*-parafinele prin procedeul Kanegafuchi a fost construită de Compania Liquichimica în sudul Italiei. De asemenea, *n*-parafinele sînt folosite ca materie primă într-o serie de instalații din Uniunea Sovietică.
O altă grupă de procedee de biosinteză folosesc ca materie primă metanolul, care se obține prin sinteză din fracțiuni petroliere sau din gaz metan. Fiind complet solubil în apă, masa de fermentație nu mai trebuie agitată mecanic. În Anglia, la Billingham Compania British Petroleum construiește pe baza acestui procedeu o instalație cu o capacitate de 55 000 t/an proteine monocelulare, care va fi pusă în funcțiune în anul 1980. Pentru realizarea acestei instalații se folosește un fermentator special cu pat fluidizat, care poate fi dimensionat prin extrapolare la capacități mult mai mari. Microorganismul folosit în procedeul ICI este o bacterie care are un conținut mai ridicat în proteine decît drojdiile și se reproduce mai repede. În schimb, celulele bacteriilor fiind mult mai mici decît cele ale drojdiilor, ele nu pot fi separate în condiții economice numai prin centrifugare. De aceea, în procedeul ICI s-a recurs la un proces de aglomerare înainte de separare.
În afara procedeului ICI, și alte companii desfășoară o activitate intensă de cercetări pentru punerea la punct a unor procedee noi folosind metanolul ca sursă de proteine. Cel mai avansat este procedeul Companiei Mitsubishi Gas Chemical — Japonia, care dispune de o instalație-pilot în funcțiune. Pe acest pilot s-au studiat atît drojdii, cît și bacterii.
Un procedeu și mai interesant este procedeul Shell, care transformă metanul în metanol pe cale microbiologică, urmat de transformarea metanolului în proteine, pe aceeași cale. Recent, dezvoltarea acestui procedeu a fost abandonată, datorită ineficienței economice a proteinelor monocelulare.
În alte procedee s-a încercat să se folosească etanolul, unul dintre acestea, și anume procedeul Amoco fiind industrializat într-o instalație de mică capacitate. Prețul actual al etanolului nu poate duce la obținerea de proteine monocelulare care să le concureze pe cele de natură vegetală pe care le asigură agricultura. Proteinele monocelulare pe bază de etanol prezintă, însă, interes pentru hrană, unde se pot obține prețuri mai mari decît în cazul proteinelor pentru furaje.
Costul proteinelor monocelulare este determinat, în special, de costul materiilor prime, al energiei (pentru comprimarea aerului, amestecare, uscare, refrigerare), precum și de durata de amortizare a instalației și de cheltuielile de întreținere. Pentru simplificare se poate afirma că costul proteinelor monocelulare depinde, în principal, de costul substratului (*n*-parafine sau metanol) și de cel al energiei. În ceea ce privește evaluarea efortului de investiții pentru o instalație de proteine monocelulare, aceasta variază în limite foarte largi, datorită următorilor factori:

— creșterea costurilor de-a lungul perioadei de construcții, în unele cazuri aceasta atingînd 30% din prețul inițial stabilit;

— variația infrastructurii amplasamentului folosit (șosele, căi ferate), alimentarea cu energie electrică, apă, combustibil, disponibil de forță de muncă etc. Lipsa acestora poate să ducă la o creștere cu 30% față de valoarea investiției la limita bateriei în țările industrializate și pînă la 100% în țările în curs de dezvoltare;

— posibilitatea de obținere a utilajelor pe plan local sau din import;

— costul manoperei și productivitatea muncii în zona respectivă;
— natura terenului folosit ca amplasament;
— condițiile climatice care determină dimensionarea instalațiilor de frig;
— dimensiunile depozitelor de materii prime și produse finite.

În prețuri 1977, o instalație de 100 000 t/an proteine monocelulare fără instalație de frig costă între 90 și 200 mil. dolari, ceea ce duce la o investiție specifică de 900—2 000 dolari/t, an, în funcție de țară. Astfel, în cazul țărilor dezvoltate, unde manopera este scumpă, dar utilitățile sînt ieftine, investiția specifică este mai mare, în timp ce în țările în curs de dezvoltare, unde costul manoperei pentru construcții-montaj este mai redus, dar costul instalațiilor este mai mare, investiția specifică este mai mică.

Instalația de frig costă în general 100 dolari/t de proteine și an.

Exponentul cu care crește valoarea investiției în funcție de capacitatea de producție variază între 0,65 și 0,8, valoarea maximă aplicîndu-se în cazul capacităților de producție foarte mari, în care fermentatoarele, neputînd fi mărite în continuare, trebuie multiplicate.

În ceea ce privește instalațiile de proteine monocelulare care folosesc *n*-parafinele ca materie primă, acestea sînt și mai costisitoare, datorită capacităților relativ mai mari ale instalațiilor de comprimare a aerului necesar fermentației și folosirii de agitatoare mecanice în fermentatoarele confecționate din oțeluri inoxidabile. Datorită, însă, faptului că celelalte instalații colaterale nu sînt afectate de această influență, procentul global de creștere a investiției în cazul folosirii *n*-parafinelor, în comparație cu metanolul, este relativ mic.

Costurile de fabricație depind în foarte mare măsură de costul materiilor prime, de costurile de întreținere, de impozite, de durata de amortizare, de costul manoperii care variază foarte mult de la o țară la alta, cheltuielile indirecte avînd în general o pondere mare în structura costului total.

De asemenea, de o mare importanță sînt randamentul de conversie a substratului și consumul de oxigen. În general, raportul de conversie a carbonului, exprimat prin raportul dintre carbonul consumat și cel care apare în masa microorganismului, respectiv care nu se transformă în bioxid de carbon, este de ordinul a 65%, acest randament fiind greu de depășit datorită faptului că nu în toate punctele fermentatorului se pot realiza condiții optime de fermentație, situație în care procesul decurge cu formarea unei cantități mai mari de bioxid de carbon și de căldură. Este incontestabil că acest randament depinde, în primul rînd, de sursa folosită.

Deși ca domeniu de utilizare și ca tehnologie de fabricație proteinele monocelulare nu au legătură cu prețul combustibililor, faptul că folosesc ca materie primă combustibili potențiali sau derivați ai acestora a făcut ca prețul proteinelor să devină dependent pe plan mondial de prețul combustibililor, care la rîndul lor diferă în funcție de amplasamentul instalației de proteine.

Astfel, în ceea ce privește obținerea proteinelor monocelulare din metanol, rațional ar fi ca acest procedeu să fie aplicat în zonele care dețin zăcăminte de gaz metan din care se poate produce un metanol ieftin. În cazul proteinelor din *n*-parafine, rațional ar fi ca acestea să fie obținute în țări care dispun de zăcăminte mari de țiței, din care se pot separa fracțiuni de *n*-parafine ieftine. În general, se apreciază că fabricarea *n*-parafinelor în instalații mari în zone cu o industrie dezvoltată de prelucrare a țițeiului necesită o investiție specifică de circa 330 dolari/t/an.

În ceea ce privește prețul de livrare al *n*-parafinelor, acesta variază în limite foarte largi, în funcție de prețul țițeiului și de posibilitățile de desfacere a celorlalte produse petroliere, ajungînd pînă la 350 dolari/t. Din fericire consumul de *n*-parafine pe tona de proteine monocelulare este subunitar, situație în care costul total al materiilor prime, respectiv al substratului pe tona de proteină monocelulară, luînd în considerare prețul *n*-parafinelor menționate, nu depășește 340 dolari/t. Acesta depășește prețul cu care pot fi vîndute proteinele monocelulare atît în țările vest-europene, cît și în S.U.A., pentru a concura făina de soia. Din aceste motive experții apreciază că proteinele monocelulare din *n*-parafine nu sînt competitive cu făina de soia pe piața țărilor capitaliste.

Pe plan mondial, prețul metanolului, influențat și el în mod direct de nivelul prețului combustibililor lichizi sau al gazelor naturale a fost la nivelul anului 1977, de 110 dolari/t, situație în care prețul substratului pe tona de proteine monocelulare este de circa 200 dolari, ținînd seamă de faptul că pe tona de proteine sînt necesare aproape două tone de metanol.

În afara faptului că costul substratului pe tona de proteine monocelulare este mai mic în cazul folosirii metanolului decît în cazul folosirii *n*-parafinelor, randamentul de fermentație este mai bun în cazul metanolului decît al *n*-parafinelor.

În ceea ce privește consumul de energie necesar fabricării proteinelor monocelulare, acesta depinde în mare măsură de tipul fermentatorului și de randamentul de oxigen care în instalațiile industriale variază între 20 și 50%, situație în care și consumul de energie necesar insuflării aerului poate varia de la simplu la dublu. Pentru amestecare, atunci cînd aceasta nu se realizează prin insuflare de aer, este necesară, de asemenea, energie, care variază între 1 300 și 2 600 kW oră/t proteine monocelulare, în zonele cu climă temperată.

În zonele cu climă caldă și umedă este necesară răcirea fermentatorului cu un consum de energie de 1 500—2 000 kWh/t proteină monocelulară. Pentru uscarea masei miceliene și obținerea produsului finit din masa de fermentație, sînt necesare, în funcție de natura microorganismului folosit, între 2 500 și 5000 Gal/t. proteine monocelulare.

În afara sursei de carbon, substratul conține și alte elemente nutritive, și în special amoniac și fosfați, care împreună nu depășesc ca valoare 50 dolari/t proteine monocelulare.

Celelalte costuri privind manopera și supravegherea tehnică ating 20 dolari/t. Variația foarte mare a valorii investițiilor și a prețurilor materiilor prime în funcție de amplasamentul ales și de conjunctura prețurilor combustibililor face ca costul și prețul de vînzare al proteinelor monocelulare să varieze în limite foarte largi. În lucrările de specialitate recent apărute, s-au ales pentru exemplificare două situații-limită și anume, una în țări dezvoltate, în zone temperate, în care investiția specifică, în cazul folosirii metanolului atinge 900 dolari/t/an și cea de-a doua în țări cu climă caldă, în curs de dezvoltare, în care investiția specifică atinge 2 000 dolari/t/an. În prețurile de mai jos, amortizarea este luată în calcul cu 12,5% an, impozitele 50% din beneficii și cheltuielile de întreținere 2,5%/an din valoarea investiției în țările dezvoltate și 4% pe an din valoarea investiției în țările în curs de dezvoltare. În aceste condiții, costul variază de la 680 dolari/t în țările dezvoltate, la 800 dolari/t în țările în curs de dezvoltare. Folosirea *n*-parafinelor în locul metanolului duce la creșterea costurilor cu cel puțin 140 dolari/t proteine monocelulare.

Din punctul de vedere al valorii de întrebuințare, din analizele făcute rezultă că proteinele monocelulare conțin elemente nutritive valoroase, ca: fosfați și aminoacizi în special metionină și lisină, ceea ce permite în componența nutreturilor să se reducă adaosul de acești aminoacizi. Cu toate că valoarea nutritivă a proteinelor monocelulare este cu cîteva procente superioară făinii de soia, pe plan economic comparațiile se fac cu făina de soia, care a devenit în ultimul timp cel mai important adaos proteic în hrana animalelor, și ca atare influențează în mod necondiționat prețul tuturor adaosurilor proteice folosite la furajarea animalelor. Desigur, și prețul făinii de soia variază de la o țară la alta și de la un sezon la altul; dar în medie, pe piața vest-europeană, prețul făinii de soia de proveniență nord-americană, inclusiv transportul și manipularea, ajunge la 200 dolari/t și se apreciază că în prețuri 1977 acesta va rămîne constant cel puțin pînă în anul 1985. În cazul țărilor în curs de dezvoltare situate la distanțe mai mari de principalul furnizor (S.U.A.), prețul făinii de soia poate ajunge pînă la 280/dolari/t.

Ținînd seamă de conținutul în proteine brute al făinii de soia (44%) și de cel al proteinelor monocelulare (70%), prețul tonei de proteine 100% derivat din prețul produselor respective revine la 455 dolari în cazul făinii de soia, față de 971 dolari/t în cazul proteinelor monocelulare din metanol în țările dezvoltate cu climă temperată.

Pentru țările în curs de dezvoltare, cu climă caldă, prețul tonei de proteine

100% revine la 637 dolari, în cazul făinii de soia, și la 1143 dolari, în cazul proteinelor monocelulare din metanol. Pentru a deveni competitive, proteinelor monocelulare trebuie să li se aplice reduceri importante de costuri în condiții destul de vitrege, cînd costul acestora este influențat direct de investițiile specifice mari și de prețul combustibililor.

Se apreciază că una dintre căile de reducerea costurilor ar fi creșterea capacităților de producție. Astfel, în cazul proteinelor monocelulare din metanol, prin trecerea de la o capacitate de producție de 100 000 t/an la 200 000 t/an investiția specifică s-ar reduce cu 20%, atingînd în cazul țărilor dezvoltate cu climă temperată 720 dolari/t/an, situație în care prețul tonei de proteine 100% s-ar reduce cu 100 dolari, ajungînd la 871 dolari/t.

Prin îmbunătățirea randamentului de oxigen, care în prezent nu depășește 50%, se pot realiza producții sporite cu aceleași costuri, fapt ce va face posibilă în anii viitori scăderea în continuare a prețului tonei de proteine monocelulare.

Tot în cadrul perfecționărilor tehnologice se preconizează să se renunțe la instalațiile de răcire prin folosirea unor microorganisme termofilice care să se dezvolte la temperaturi mai ridicate decît cele folosite în prezent (35—40°C). În țările calde o astfel de perfecționare ar permite renunțarea la instalațiile de răcire, care sînt destul de costisitoare.

Noile microorganisme pot fi lansate numai după verificarea toxicității și a valorii nutritive a acestora.

Desigur, și consumul de energie poate fi redus în continuare, în măsura în care, în afara îmbunătățirii randamentului în oxigen, se îmbunătățește și randamentul în carbon.

În studiul actual al acestor procedee, proteinele monocelulare nu pot fi competitive cu făina de soia, dar în ipoteza că se vor realiza perfecționările tehnologice amintite în viitorii douăzeci de ani, perioadă în care necesarul de proteine al omenirii va fi în creștere, se apreciază că proteinele monocelulare vor putea deveni competitive.

Realitatea este că această lipsă de competitivitate a fost generată de creșterea prețului țițeiului din anul 1973 și de creșterea prețurilor utilajelor pe plan mondial în ultimii ani.

În prezent, cercetările continuă pe plan mondial pentru reducerea costurilor în vederea aducerii tehnologiilor actuale la un nivel care să le facă competitive cu cele de obținere a făinii de soia.

Unii specialiști apreciază că folosind instalații de foarte mare capacitate (300 000 t/an), pe bază de metanol din gaz metan și energie electrică ieftină și îmbunătățind randamentele, prin reducerea cantității de oxigen consumat și de bioxid de carbon format, se va putea ajunge, prin folosirea de credite și subvenții din partea statelor respective, la crearea de surse suplimentare de proteine care să nu afecteze agricultura țărilor respective în zonele în care aceasta se desfășoară pe suprafețe restrînse.

Oricum, competitivitatea proteinelor monocelulare va fi în viitor condiționată, în primul rînd de îmbunătățirile tehnologice și mai ales microbiologice care se vor aduce microorganismelor respective, și din acest punct de vedere există motive de optimism dacă se are în vedere evoluția activității microorganismelor în producția de antibiotice și de vitamine și aminoacizi obținuți prin biosinteză.

Bioenergia — o subramură a bioingineriei

Printre marile probleme ale omenirii care preocupă cercuri tot mai largi de specialiști figurează și problema găsirii unor noi resurse energetice, ținînd seamă atît de prețul țițeiului, care a cunoscut creșteri dintre cele mai spectaculoase în actualul deceniu, cît și de faptul că, în ciuda unor rezerve limitate, consumul mondial este în continuă creștere.

Una dintre căile la care s-au înregistrat oarecare progrese este aceea a folosirii energiei solare cu ajutorul unor colectoare sau al unor celule fotoelectrice. Oamenii de știință din mai multe țări se preocupă însă, în ultimii ani de valorificarea energiei solare prin intermediul sistemelor biologice, pornind de la faptul că procesul de fotosinteză pe care îl folosesc plantele permite transformarea energiei solare în energie chimică, care la rîndul ei poate fi transformată în energie termică prin combustie.

Pe această cale se intenționează să se obțină pe scară largă biocombustibili, respectiv combustibili obținuți pe cale biologică ca etanul, metanul etc.

Un exemplu ilustrativ îl constituie trestia de zahăr, din care se poate obține alcool etilic prin fermentație și care la ora actuală constituie planta care transformă cel mai bine energia solară în energie chimică, randamentul atins de către trestia de zahăr fiind de 2,6%, față de maximum 6% teoretic posibil. Randamente interesante de conversie a energiei solare în energie chimică prezintă și anumite specii de alge, lucerna, precum și alte plante care sintetizează cu ajutorul energiei solare cantități mari de hidrați de carbon ce pot fi transformați în energie, combustia lor făcîndu-se prin intermediul alcoolului etilic, care se obține prin fermentația acestora.

În Brazilia se preconizează, folosind ca materie primă trestia de zahăr, obținerea a circa 4 mil. t alcool etilic, care urmează a fi folosit drept combustibil pentru automobile în amestec cu benzină, în proporție de 1:3.

O altă cale de realizare a unor combustibili tot pe cale biologică constă din folosirea ca materie primă a deșeurilor animale și vegetale (celuloză, proteine etc.), care prin fermentația cu ajutorul unor bacterii pot fi transformate în gaz metan.

Pe linia valorificării deșeurilor vegetale bogate în celuloză și care rezultă anual în cantități uriașe după fiecare recoltă, în prezent pe plan mondial se desfășoară o adevărată competiție pentru obținerea celulozei, enzimă produsă de numeroase ciuperci și bacterii, întrucît prin hidroliza celulozei pe cale biochimică, respectiv prin transformarea ei în zaharuri fermentabile, s-ar valorifica în mod rațional și uriașele cantități de deșeuri de hîrtie atît de răspîndite în toate centrele urbane ale lumii.

În domeniul bioenergiei activitatea de cercetare nu s-a limitat numai la resursele ce se pot obține pe suprafața solului. Tot mai mulți oameni de știință sînt antrenați în cercetarea mediului marin. În acest sens, se poate obține metan și cu ajutorul unor alge microscopice cultivate în bazine cu o adîncime de 50 cm, folosind ca mediu nutritiv apele reziduale menajere ale orașelor epurate biologic cu ajutorul bacteriilor, care degradează substratele toxice și detergenții la fosfați, azotați și bioxid de carbon, respectiv la substanțele nutritive necesare dezvoltării algelor. Conform studiilor efectuate, rezultă că de pe un bazin cu o suprafață de un hectar se pot obține anual 50 t alge uscate, care, transformate în metan, pot produce o energie echivalentă cu 1,25 t țiței, cantitate ce reprezintă în medie consumul anual al unei gospodării.

Există și plante care se dezvoltă în condiții naturale în rîurile Americii de Sud și ale Africii și care se pot dezvolta în culturi folosind ca mediu nutritiv deșeurile menajere sau deșeurile animale și care produc metan.

În S.U.A. o echipă de cercetători de la Universitatea din Berkeley a identificat peste 2 000 de plante producătoare de hidrocarburi, unele specii atingînd o producție de pînă la 3 t hidrocarburi pe hectar, la un preț care nu depășește 1,5 ori prețul actual al petrolului.

Un alt domeniu, în care cercetările se găsesc abia la început este acela al obținerii aminoacizilor prin biosinteză cu ajutorul azotului atmosferic. Pe această linie, în multe laboratoare din lume se studiază grefarea în celulele unor plante a unor programe genetice care să le permită fixarea directă a azotului atmosferic. Pe această cale, pe de o parte se va putea renunța la îngrășămintele azotoase, mari consumatoare de energie, iar pe de altă parte prin îmbogățirea plantelor în proteine, acestea vor putea înlocui în mare măsură carnea animalelor, al cărei randament în proteine este foarte slab și foarte costisitor.

De asemenea, se pot obține cantități mari de proteine tot pe cale biologică folosind ca materii prime reziduurile de la fabricile de brînzeturi, reziduurile din industria zahărului, precum și alcoolul obținut prin fermentație din hidrolizate de lemn.

Eficiența economică a proteinelor obținute prin fermentația unor deșeuri vegetale și animale este determinată de faptul că în timp ce în creșterea bovinelor se obține o jumătate de kilogram în medie/animal/24 ore, la o cantitate de microorganisme egală în greutate cu cea a unui animal, se pot obține, tot în 24 ore, 50 t proteine.

Tot în cadrul acestei succinte enumerări

a problemelor actuale și, mai ales, de perspectivă ale bioingineriei trebuie menționate problemele de ecoinginerie, respectiv de inginerie ecologică.

În cadrul acestei acțiuni se urmărește sporirea substanțială a randamentelor culturilor prin crearea unor condiții de dezvoltare controlată (umiditate, săruri minerale, bioxid de carbon etc.), urmărindu-se ca obiectiv final copierea mecanismelor de fotosinteză într-o pilă artificială care să aibă aceleași proprietăți ca și frunzele.

Aplicațiile bioingineriei pe linia reducerii actualelor consumuri energetice sînt, de asemenea, foarte largi. Astfel, în multe laboratoare se cercetează obținerea unor biopesticide, pentru care, pe de o parte, nu sînt necesare, consumuri de energie atît de mari ca cele ce se realizează prin sinteza chimică, iar pe de altă parte sînt lipsite de toxicitate față de om, pe care o prezintă majoritatea pesticidelor de sinteză.

În S.U.A. s-au descoperit bacterii care se pot dezvolta pe lignină, ceea ce constituie o perspectivă interesantă de valorificare a apelor reziduale din industria celulozei.

În medicină s-a început testarea substanțelor cancerigene pe culturi de microorganisme, pornindu-se de la ideea că pe această cale o singură testare se efectuează asupra a milioane de indivizi, experiență imposibil de realizat cu ajutorul animalelor de laborator, din motive economice. Un alt avantaj al acestei metode constă în faptul că bacteriile folosite au același sistem de programare a informațiilor care servesc la reproducerea și dezvoltare ca și oamenii, situație în care s-a emis ipoteza că tot ce perturbă acest sistem poate fi potențial cancerigen, situație în care mutațiile ce apar în culturile selecționate ale unor specii de bacterii pot constitui un criteriu de existență a unui agent cancerigen. În cadrul Institutului Pasteur din Paris se folosește pe scară largă așa-numitul mutatest, cu care se determină, prin efectul pe care îl are asupra anumitor microorganisme, a diverselor medicamente, a produselor cosmetice sau alimentare, toxicitatea acestora.

În industria chimică, microorganismele au început să fie folosite la anumite faze sau chiar la fabricarea integrală a unor vitamine, antibiotice, hormoni, aminoacizi etc. Părerea unor specialiști este că în viitor microorganismele vor asigura cu materii prime industria chimică. În acest scop se va dezvolta ingineria genetică care va permite grefarea unor porțiuni de gene (programe) în anumite celule, reprogramîndu-le să producă substanța dorită. Trebuie menționat însă faptul că există riscul ca prin aceste grefe să se obțină microorganisme noi cu proprietăți nedorite pentru om sau pentru mediul înconjurător, dar se crede că mijloacele moderne de care se dispune astăzi în activitatea de cercetare fac posibilă evitarea unui astfel de neajuns.

Într-o serie de țări, ca: Brazilia, Canada, R. P. Chineză, Japonia, Australia, India și Israelul, bioingineria a început să-și găsească aplicații industriale noi. Astfel, după Brazilia, care produce alcool din sfeclă de zahăr, trebuie menționată Canada, care produce metanol din lemn, Australia, care preconizează folosirea trestiei de zahăr pentru obținerea electricității etc.

În ceea ce privește bioenergia, se apreciază că pe plan mondial, la nivelul anului 2000, ea va asigura 2—5% din necesarul de energie, petrolul 30%, cărbunele 30%, gazele naturale 13%, energia nucleară 12%, energia hidraulică 5%, energia solară 5%, energia geotermică 2% și cea eoliană 1%.

Din punct de vedere economic, bioenergia nu este încă competitivă cu actualele resurse energetice (țițeiul, gazele naturale și cărbunele), dar se speră că prin ingineria genetică se vor realiza specii noi de plante cu o productivitate mai mare, care să permită obținerea unor producții vegetale sporite. Deocamdată, prețul alcoolului de fermentație a ajuns la nivelul celui obținut din etilenă, al cărei preț a crescut de pînă la 6 ori între anii 1972 și 1977. În măsura în care prețul țițeiului va continua să crească, va deveni oportună fabricarea etilenei din alcoolul etilic de fermentație.

În Franța se desfășoară programe ample de cercetări pe linia bioingineriei, atît în cadrul Institutului național de cercetări agronomice, cît și al Institutului Pasteur, care are un program important în legătură cu fixarea azotului cu ajutorul bacteriilor. De asemenea, s-a pus la punct un procedeu de degradare a deșeurilor celulozice cu ajutorul unor ciuperci, și altele.

Japonia dispune de o bogată experiență și de un mare număr de tulpini de microorganisme cu aplicații industriale.

Cercetătorii japonezi speră să obțină microorganisme cu ajutorul cărora să depolueze mediul înconjurător prin degradarea biologică a actualilor agenți poluanți.

Această succintă enumerare a direcțiilor de cercetare în domeniul bioingineriei dă o imagine de ansamblu asupra perspectivelor pe care acest domeniu îl va pune la dispoziția omenirii, oferind hrană, medicamente și resurse energetice practic inepuizabile, întrucît, spre deosebire de toate celelalte materii prime naturale care sînt epuizabile, acestea se regenerează în mod continuu cu ajutorul energiei solare.

· cooperare-dezvoltare

În Anglia, în cadrul complexului de la Stanlow, urmează să se construiască pînă în 1980 trei mari uzine, care vor costa 8 mil. lire. Dintre acestea, cea mai importantă este cea de solvenți pentru industria cauciucului și adezivilor pentru care se vor investi 6 mil. lire. Celelalte două proiecte prevăd realizarea de către Ward Blenkinsop a unei fabrici de produse intermediare pentru industria farmaceutică și a unei instalații de esteri fosfați, ce se vor construi de Albright Wilson.

*

Divizia de pigmenți a societății americane Sun Chemical construiește la Muskegon, statul Michigan, unul dintre cele mai mari combinate mondiale, care va produce numai pigmenți organici.

Prima uzină de pe această platformă, care va produce anual 10 000 t intermediari, urmează să intre în producție la sfîrșitul acestui an.

*

Societatea olandeză AKZO Zout Chemie investește peste 60 mil. guldeni pentru dezvoltarea producției de clorură de vinil din cadrul complexului Botlek, din apropiere de Rotterdam. Astfel, pînă la sfîrșitul anului 1979, capacitatea urmează să crească de la 150 000 la 500 000 t/an.

*

Societățile americane Hoffmann La Roche și Finisch construiesc împreună, la Savannah, S.U.A., o uzină care va produce anual 10 000 t xilitol, utilizînd ca materie primă știuleții de porumb. O uzină similară este în funcțiune la Kokta — Finlanda. Ingineria, proiectarea, precum și punerea în funcțiune la jumătatea anului 1980 sînt asigurate de Lurgi.

Produsul finit se va utiliza în industria alimentară, în special la fabricarea gumei de mestecat.

*

În Iran, la Rusht, în apropierea Mării Caspice, este în fază de montare prima instalație din această țară care va produce frite pentru emailuri ceramice. Aceasta se va realiza în două

etape: în prima etapă se vor produce anual 14 400 t/an, urmînd ca ulterior capacitatea să se dezvolte la 26 000 t/an. Investiţiile pentru prima capacitate se ridică la 18 mil. D.M. şi se vor realiza pînă la începutul anului 1979. Produsul finit va satisface necesarul intern, iar o parte se va exporta în ţările limitrofe.

★

În S.U.A., la Fayetteville — Carolina de Nord —, societatea Du Pont a început construcţia unei noi unităţi de acid perfluorsulfonic, denumit Nafion, care va intra în funcţiune în 1980 şi va înlocui instalaţia provizorie de la Wilmington, care a servit drept instalaţie-pilot.
Nafionul a permis punerea la punct a tehnologiei de fabricare a membranelor şi a diafragmelor utilizate pentru separarea produşilor chimici şi a făcut posibilă elaborarea unor noi metode pentru protecţia mediului înconjurător.
Membranele din Nafion sînt utilizate pentru separarea anozilor şi catozilor în celulele de electroliză din industria clorului şi a sodei caustice. Ele îşi pot găsi aplicarea, de asemenea, în instalaţiile de obţinere a hidrogenului din apă sau în cele de recuperare a metalelor din băile de galvanizare.

★

Societatea Pullman Kellogg construieşte pentru Shell Chemical o fabrică de etilenă cu o capacitate anuală de 600 000 t care va fi amplasată în cadrul complexului acestuia de la Norco-Louisiana. În afară de instalaţia de cracare în fază de vapori, Kellogg realizează, de asemenea, unitatea de tratament hidro, cea de recuperare a sulfului, cu o capacitate de 125 t/zi, precum şi cea de extracţie a butadienei, de 200 000 t/an, şi de tratare a produselor de piroliză. Acest complex, denumit OP-5, va costa 500 mil. dolari şi va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1981.

★

La Chalampé, în apropiere de Mulhouse, societatea franceză Rhône-Poulenc a pus în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea hidrogenului de înaltă puritate (99,9%), cu o capacitate de 9 000 Nm^3/h. În acest fel, societatea amintită a devenit cel mai mare producător francez de hidrogen de mare puritate.
Instalaţia a fost realizată de filiala franceză a firmei Foster Wheeler, care a proiectat şi a construit un cuptor tip „Terrace Wall" cu o capacitate termică de 20,6 mil kcal/h. În afară de faptul că acesta asigură reformarea produselor nafta şi preîncălzirea acestora, este echipat cu un generator şi un supraîncălzitor de vapori, ceea ce permite să se ajungă la randamente ridicate. Purificarea finală a gazului se realizează după metoda l'Air Liquide, prin absorbţie pe site moleculare.

★

În cadrul noii uzine de la Geleen a societăţii D.S.M., care produce intermediari organici, a intrat în funcţiune instalaţia industrială pentru fabricarea α-picolinei, cu o capacitate anuală de 3 000 t. Acest produs clasic, obţinut în mod obişnuit prin distilarea gudroanelor de huilă, este de data aceasta sintetizat după metoda D.S.M., care porneşte de la acetonă şi acrilonitril. Noua instalaţie se caracterizează printr-o mare securitate în exploatare, datorită amplasării turnului de răcire deasupra reactorului, ceea ce permite absorbţia imediată a vaporilor de acetonă. De asemenea, din procesul de fabricaţie nu rezultă subproduse. Printre alţi intermediari care urmează a se fabrica, se menţionează şi 2,3-lutidina, compus de bază în sinteza niacinei, ce face parte din complexul de vitamine B.

★

Societatea Freeport Uranium Recovery Co. a semnat un contract de colaborare în valoare de 23 mil. dolari cu Jacobs Engineering Co., privind asigurarea ingineriei proiectării şi livrarea unei părţi din echipamentul necesar instalaţiei de recuperare a uraniului din acid fosforic, pentru care este prevăzută o investiţie de 32 mil. dolari. Aceasta va fi amplasată în cadrul complexului de fabricare a acidului fosforic de la Uncle Sam şi va produce anual circa 320 t uraniu. Intrarea în funcţiune va avea loc la începutul anului 1979.

★

În Republica Federală Germania, la Schelde Chemie Brünsbuttel GmbH, societatea Bayer a început construcţia unei uzine care va produce antrachinonă, după un procedeu nou, pus la punct de către aceasta. Ca materie primă se va utiliza naftalina, obţinută în cantităţi mari la distilarea gudroanelor din huilă sau în cadrul diferitelor procese petrochimice. Instalaţia va avea o capacitate de 15 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1980.

★

Tehmaşimport din U.R.S.S. a semnat un contract în valoare de 24.5 mil. dolari cu întreprinderea italiană Pressindustria, privind livrarea tehnologiei şi engineeringului pentru o uzină care să producă substanţe tensioactive neionice, pornind de la oxid de etilenă. Această instalaţie, care va avea o capacitate de 250 000 t/an, va fi cea mai mare din cîte s-au construit şi va furniza produse necesare pentru recuperarea terţiară a petrolului în U.R.S.S.

★

În Republica Populară Polonia s-a planificat realizarea, după 1980, a unui important complex petrochimic, care va fi amplasat în sudul ţării, la Blachownia, unde sînt în funcţiune două mici sobe de cracare, avînd 40 000 şi, respectiv, 60 000 t/an.
Noua instalaţie, de 450—500 t/an etilenă, va permite extinderea capacităţilor de producţie pentru polietilenă de presiune joasă, polietilenă de presiune înaltă şi stiren şi va permite fabricarea pentru prima dată a bis-fenolului A, produs de bază la obţinerea răşinilor epoxi şi a policarbonaţilor. Materia primă necesară va fi furnizată de rafinăria în curs de realizare pe aceeaşi platformă, care în anul 1980 va prelucra 6 mil. t/an petrol. Aceasta urmează a fi echipată cu utilaje din U.R.S.S. şi R.P.U.

★

În luna decembrie 1977 a fost dată în funcţiune staţia de epurare a efluenţilor industriali de la Uzinele chimice din Saint-Fons, Franţa. Investiţiile necesare au fost de 67 mil. franci şi au fost realizate în timp de doi ani de societatea Rhône — Poulenc în colaborare cu Lurgi, aceasta din urmă punînd la dispoziţie şi procedeul.
Staţia tratează zilnic 15 000 m^3 efluenţi proveniţi de la fabrica de coloranţi a societăţii Ciba Geigy şi 330 000 m^3 de la o unitate de produse de sinteză fină.

★

În Statele Unite, la Haverhill — Ohio, societatea Kellogg construieşte o nouă instalaţie de fabricare a fenolului, astfel încît odată cu darea în funcţiune a acesteia capacitatea de producţie va creşte de la 83 000 la 225 000 t/an. În acest fel, se va asigura necesarul de fenoli, care în fiecare an creşte cu 8%. Ca materie primă se va utiliza cumenul, procedeul aplicat aparţinînd firmei Hercules — BP. Odată cu producţia de fenol va creşte şi cea de acetonă şi de α-metilstiren, care vor ajunge la 126 000 şi, respectiv, 16 000 t/an.

★

Societatea Daikin Kogyo, cel mai mare producător nipon de produse fluorurate, a pus în funcţiune, la sfîrşitul anului 1977, o instalaţie pentru fabricarea trifluor — brometanului, construită pe baza licenţei P.C.U.K. Se ştie că trifluorbrometanul (Halon 1301) este un agent extinctor comercializat pe plan mondial de către P.C.U.K. sub denumirea de Pyroforane 1301. Produsul nu prezintă nocivitate pentru materiale, utilizîndu-se în încăperi închise, ce conţin materiale fragile, ca: filmoteci, muzee, camere pentru calculatoare, centrale telefonice, platforme pentru foraj maritim etc.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Metode pentru calcularea echilibrelor de faze și a entalpiilor folosind ecuații de stare. La calcularea unor procese industriale, în special la calcularea procedeelor de separare termică, sînt necesare informații cu privire la proprietățile termodinamice ale substanțelor pure și ale amestecurilor. Astăzi se cunosc diferite posibilități pentru calcularea informațiilor despre echilibre de faze lichid/vapori, entalpii, respectiv entropii. În articol sînt discutate diverse posibilități de calculare a echilibrelor lichid/vapori cum și a mărimilor calorice, structura ecuațiilor de stare și dezvoltări ale acestor ecuații. Pe baza unei vaste bibliografii (151 de referințe) asupra unor amestecuri binare, autorii prezintă rezultatele pentru ecuațiile de stare ale lui Lee și Kesler cu diferitele dezvoltări și modificări, care sînt discutate în spirit critic.

Oellrich, L., Plöcker, U., Pausnitz, J. M. și Knapp, H., Chem.-Ing.-Tech., **49**, nr. 12, dec. 1977, p. 955—965.

Proprietăți termodinamice ale sistemelor binare și ternare. 5. Presiuni de vapori și funcțiuni termodinamice de exces pentru amestecuri de toluen cu dimetilsulfoxid. Scopul lucrării a fost acela de a obține date termodinamice pentru sistemul binar menționat în titlu, date care să permită estimarea proprietăților termodinamice în sistemul ternar dimetilsulfoxid + ciclohexan + toluen. S-au măsurat presiunile de vapori ale sistemului binar dimetilsulfoxid + toluen la nouă temperaturi cuprinse în intervalul 293—333 K, printr-o metodă statică, descrisă anterior. S-a determinat căldura de amestecare la temperatura de 303,15 K. S-au folosit ecuațiile Wohl și NRTL pentru corelarea datelor experimentale privind presiunile de vapori. Pentru diferite temperaturi sînt calculate entalpiile de exces, entropiile de exces și entalpiile liberă de exces, în funcție de fracțiune molară.

Nissema, A. și Karvo, M., Finn. Chem. Lett., nr. 8, aug. 1977, p. 222—226.

Hexametilfosfortriamida ca acceptor de protoni. 3. Un studiu în infraroșu apropiat al complecșilor 2:1 și 1:1 alcool-hexametilfosfortriamidă. S-au determinat constantele de echilibru, entalpia, entropia și entalpia liberă de formare a complecșilor AB și A_2B (A = acidul, B = baza) în sistemele formate din hexametilfosfortriamidă și unul dintre alcolii: CF_3CH_2OH, $(CF_3)_2CHOH$, $CF_3C(CH_3)_2OH$, $(CF_3)_2CCH_3OH$, $CCl_3C(CF_3)_2OH$. Determinările s-au făcut în domeniul de temperaturi de 0—50°C, prin spectroscopie IR, în soluție de CCl_4. Cum era de așteptat, constantele de echilibru scad odată cu mărirea temperaturii. În fiecare caz, constanta de echilibru pentru formarea complexului AB este cu cel puțin un ordin de mărime mai mare decît constanta de echilibru a formării complexului 2:1. În complexul 2:1, două molecule de alcool sînt legate, prin legătură de hidrogen, la o grupare P = 0 din molecula acceptorului de protoni.

Kuopio, R., Finn. Chem. Lett., nr. 8, aug. 1977, p. 227—230.

Complexarea metalelor cu acizi α-mercapto-ß-aril-acrilici. S-au determinat constantele de protonare și constantele de formare a complecșilor metalelor bivalente cu o serie de acizi α-mercapto-ß-aril-acrilici prin analiza cu ajutorul computerului a curbelor de titrare *p*H-metrice. Titrările s-au efectuat pe amestecuri de ligand și cation metalic, în soluții de 50% (v/v) dioxan-apă și în apă, I = 0,1 m ($NaClO_4$), la 25°C, cu hidroxid de sodiu. Valorile inițiale ale constantelor au fost determinate pornind de la curbele de formare și au fost perfecționate utilizînd programul SCOGS. Constantele obținute arată că, liganzii prezintă o mare afinitate în special pentru Zn(II) și Ni(II).) Acești liganzi inhibă puternic metaloenzimele, fosfataza alcalină, carboxipeptidaza A, ceruloplasmina și termolisina. Mulți dintre acești liganzi măresc extracția Zn în faza organică în încercările de repartizare a Zn(II) între apă și *n*-butanol sau *n*-octanol.

Wagner, J., Vitali, P., Schoun, J. și Giroux, E., Can. J, Chem., **55**, nr. 23, 1 dec. 1977, p. 4028—4036.

Studiul interacțiunilor chimice în sistemul As_2Se_3 — MnSe. Prin analize termodiferențiale, termogravimetrice și roentgenografice s-a studiat pentru întîia oară sistemul As_2Se_3—MnSe și s-a construit diagrama de echilibru a acestuia. Diagrama obținută reprezintă o secțiune din sistemul ternar Mn—As—Se. Domeniul soluțiilor solide pe bază de As_2Se_3 monoclinică are valori pînă la 3% molare, iar domeniul pe bază de MnSe cubică pînă la 2,5% molare. În sistemul $As_2Se_2Se_6$, are loc formarea compușilor $MnAs_2Se_4$ și $Mn_3As_2Se_6$, identificați pentru întîia oară în decursul cercetărilor prezentate de autori.

Rustamov, P. G., Safarov, M. G., Aliev, I. I. și Ileasov, T. M., J. Neorg. Him., **23**, nr. 1, ian. 1978, p. 151—155.

Transpoziția N-cloranilidelor în medii apoase. Viteza de transpoziție a N-cloracetanilidei și a derivaților ei *o*-clorurați în acizii clorhidric și sulfuric crește cu concentrația acidului; totuși modificarea concentrației soluției tampon nu aduce cu sine diferențe esențiale ale vitezelor. Rezultate obținute la o tărire ionică constantă arată că: reacția este supusă unui efect salin pozitiv, că implică atît transpoziții, catalizate acid, cît și neutre și că înlocuirea clorului nu modifică eficacitatea catalizei acide. Suma vitezelor acide și neutre calculate pentru transpoziție din datele efectului de tărie ionică, folosind al doilea termen empiric din ecuația Debye-Hückel nu concordă în mod uniform cu vitezele experimentale în tot domeniul acidităților. Datele reprezentărilor Bunnett și Bunnettolsen, cît și ipoteza Zucker Hammett arată că reacția este bimoleculară și implică un atac nucleofil al apei în etapa determinantă a vitezei.

Patwardhan, M. D., Sharma, S. D., Gupta, B. K. și Mhala, M. M., J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 4, apr. 1977, p. 384—387.

Schimburi magnetice în complecșii metalelor tranziționale: sisteme cu s = 1/2. Se prezintă o trecere în revistă a proprietăților magnetice și spectrale ale complecșilor metalelor tranziționale condensați magnetic, cu s = 1/2. Se compară proprietățile magnetice și spectrale ale complecșilor metalici condensați magnetic și diluați magnetic, cu s = 1/2. Se discută teoria, care stă la baza detecției schimbului magnetic prin determinări de rezonanță de spin electronic, rezonanță magnetică nucleară și susceptibilitate magnetică. Se schițează căile schimbului magnetic în complecși de coordinare cu s = 1/2. Se dă pentru întîia oară o explicație plauzibilă a apariției unui feromagnetism slab în complecșii de oxovanadiu (IV).

Syamal, A., J. Scient. Ind. Res., **36**, nr. 4, apr. 1977, p. 156—165.

Scheme de aditivitate permițînd estimarea capacităților calorice molare parțiale ale compușilor organici în soluție apoasă. Datele disponibile pentru valorile $\overline{C}_{p_2}$ ale compușilor organici neutri în soluție apoasă pot fi ajustate cu o precizie mulțumitoare cu ajutorul unor scheme de aditivitate bazate pe contribuțiile atomice, de legături și de grupe. Pentru o serie de 132 compuși, aceste scheme reclamă 11, 14 sau 49 parametri și dau abateri de la media ponderală de 14, 9 sau 6 $J.K^{-1}mol^{-1}$. Pentru molecule aciclice, schema contribuțiilor atomice permite stabilirea unor estimări chimic utile ale valorilor $\overline{C}_{p_2}$, care se pot aplica la compușii conținînd atomi de C, H, O și N.

Guthrie, J. P., Can. J. Chem. **55**, nr. 21, 1 noiemb. 1977, p. 3700—3706.

Efectele naturii ionului opus asupra adsorbției ionilor de azotat pe interfața mercur /soluție. S-a studiat adsorbția ionilor de azotat de către mercur în două sisteme cu forța ionică constantă, și anume, x m.$NaNO_3$ + + (0,2 — x)m.NaF și x m.KNO_3 + (0,2 — x)m.KF. Excesul de suprafață datorat ionilor de azotat adsorbiți s-a determinat pornind de la datele privind capacitatea diferențială, utilizînd o versiune modificată a analizei Hurwitz-Parsons, care ține cont de variația coeficienților de activitate ionică cu compoziția soluției. Cantitatea de ioni de azotat adsorbită pe un electrod cu densitatea de sarcină dată și la o concentrație dată a ionilor de azotat pare să depindă în mod evident de forța ionică și de natura ionului opus pe planul Helmholtz din exterior; cînd sarcina în stratul difuz este pozitivă, creșterea

forței ionice produce o adsorbție mai mare a anionului și invers. Modificarea naturii cationilor de la Na^+ la K^+ provoacă de asemenea creșterea adsorbției anionului. Efectele observate sînt interpretate în lumina modelului lui Stern-Grahame-Levine pentru adsorbția ionică, care este bazat pe o descriere electrostatică a interfeței cu sarcină, ținînd cont de caracterul discret al sarcinii.

Fawcett, W. R. și Sellan, J. B., Can. J. Chem., **55**, nr. 22, 15 noiemb. 1977, p. 3871—3881.

Cinetica oxidării acetaldehidei, propionaldehidei și *n*-butiraldehidei cu peroxidifosfat. S-a studiat cinetic oxidarea acetaldehidei, a proprionaldehidei și a *n*-butiraldehidei cu peroxidifosfat (PP), în mediu de H_2SO_4 apos ($[H^+] = 0,1 - 0,5$ m), la o tărie ionică constantă ($\mu = 0,85$ m) în domeniul de temperaturi 20—50°C. Constatările experimentale importante sînt următoarele: (1) oxidarea este catalizată de H^+, ordinul reacției fiind unu în raport cu concentrația ionilor de H^+; (2) ordinul reacției este zero în raport cu aldehida și unu în raport cu PP; (3) stoichiometria reacției dintre PP și aldehidă este 1:1, produsul de oxidare fiind în fiecare caz acidul carboxilic corespunzător; (4) s-a putut dovedi formarea unor radicali liberi intermediari prin inițierea polimerizării vinilice. Cea mai bună explicație a rezultatelor pare să fie un mecanism de radicali liberi, care implică ioni de radicali fosfatici intermediari, etapa determinantă a vitezei fiind disocierea ionilor $H_3P_2O_8^-$. Se discută parametrii cinetici și termodinamici evaluați pentru cele trei procese de oxidare și se face o comparație cu reacții similare implicînd peroxidisulfatul.

Maruthamuthu, P. și Santappa, M., Indian J. Chem., **15A**, nr. 5, mai 1977, p. 420—423.

Analiza termică a tetrahidratului salicilatului de cupru. S-a studiat cinetica deshidratării și descompunerii izoterme a $Cu(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2 \cdot 4H_2O$. la 70—90°C respectiv 220—240°C pe substanța sub formă de praf și de pelete. Pentru identificarea produșilor de descompunere s-au folosit analize chimice și metoda difracției razelor X. Cinetica deshidratării izoterme urmează o expresie de cub în contracție, energia de activare corespunzătoare fiind de 24,28 kJ/mol. Curbele de descompunere izotermă se potrivesc cel mai bine cu ecuația Erofeev-Avrami. Energia de activare a descompunerii izoterme este de 38,09 kJ/mol. Au fost înregistrate și curbele combinate DTG, DTA și TGA ale probelor, la viteze de încălzire de 5 și 10°C/min.

Bassi, P. S., Kalsi, P. C. și Khajuria, C. M., Indian J. Chem., **15A**, nr. 5, mai 1977, p. 399—402.

Influența tipului de legătură Me = O asupra activității catalitice a sistemului Fe—Me—O(Me=Mo, V,W). S-a efectuat sinteza catalizatorilor din sistemele Fe^{3+}—Mo^{4+}—O; Fe^{3+}—V^{5+}—O și Fe^{3+}—W^{6+}—O, folosind drept material de bază γ — FeOOH.

Catalizatorii obținuți au fost cercetați cu ajutorul analizei spectrale în infraroșu și apoi verificați în practică în reacțiile de oxidare a metanolului și a formaldehidei. S-a stabilit că tipul legăturii de oxigen și stabilitatea acesteia se reflectă în mod cantitativ asupra activității și selectivității catalizatorilor sintetizați.

Swinarski, A. și Klafkowski, W., Przem. Chem., **56**, nr. 12 dec. 1977, p. 652—654.

Proprietățile catalitice ale catalizatorilor pe bază de cobalt-fosfor utilizați în reacția de oxidare a etilenei. Obiectul cercetărilor a constat în realizarea procesului de oxidare catalitică a etilenei cu formare predominantă de formaldehidă. În vederea creșterii randamentului de formare a formaldehidei s-a căutat să se imprime catalizatorului de Co—P o funcție hidratantă, care să inhibe posibilitatea de oxidare suplimentară a formaldehidei. Catalizatorii s-au preparat prin evaporarea soluțiilor apoase de azotat de cobalt, $Co(NO_3) \cdot {}_2 6H_2O$, în care s-au adăugat cantități calculate de acid fosforic, în așa fel încît raportul Co:P să fie, succesiv: 1:0; 5:1; 1:1; 1:3; 0:1.

Probele s-au evaporat, s-au uscat și s-au calcinat la temperatura de 650°C. Rezultate optime s-au obținut în cazul catalizatorului cu raportul Co:P = 1:3.

Konovalov, V. L., Epova, T. L., Sciukin, V. P. și Averbuh, A. I., J. Pricl. Him., **50**, nr. 10, oct. 1977, p. 2341—2344.

Zeoliți sintetici folosiți drept catalizatori pentru conversia ciclului γ-butirolactonei în 2-pirolidone 1-substituite. În continuarea cercetărilor cu privire la transformări de cicluri la eteri ciclici sau lactone în imine ciclice sau lactame corespunzătoare, în fază de vapori, folosind zeoliți drept catalizatori, autorii au efectuat sinteza unor 2-pirolidone 1-substituite prin reacția γ-butirolactonei cu amine. Catalizatorii au fost preparați din zeolit-NaY (Linde-40) prin schimb cationic folosind soluții de săruri diferitor metale. Urmărindu-se activitatea catalitică a diferitor forme cationice de zeoliți, s-a constatat că forma CuY manifestă cea mai bună selectivitatea pentru pirolidone și cea mai bună stabilitate pentru reacție. Lucrîndu-se cu acest catalizator, la 280°C, s-a constatat că reacția dintre γ-butirolactonă și diferite amine primare se desfășoară cu randamente ridicate; randamentele în 2-pirolidonă sînt însă mai mici la reacția dintre σ-butirolactonă cu amoniac decît cele obținute la reacția cu amine primare, ceea ce se atribuie diferenței de bazicitate, precum și unor efecte sterice. Selectivitatea cea mai ridicată s-a constatat la metilamină și propilamină (98%). Urmărindu-se în continuare influența temperaturii de reacție în cazul folosirii propilaminei drept partener al reacției cu γ-butirolactonă, s-a constatat un optim în jur de 300°C. Urmărindu-se influența timpului de contact asupra randamentului în 1-propil-2-pirolidonă, s-a observat că randamentul crește cu durata de contact pînă la o valoare constantă, care nu depinde de tipul catalizatorului. Au fost stabiliți parametri cinetici pentru reacția dintre γ-butirolactonă și propilamină, folosind drept catalizator zeolit sintetic CuY, și s-a propus un mecanism pentru această reacție.

Hatada, K. și Ono, Y., Bull. Chem. Soç. Japan., **50**, nr. 10, oct. 1977, p. 2517—2521.

Obținerea unei conversii mai mari în amoniac prin întrebuințarea unui nou catalizator. Sînt prezentate datele obținute de firma C—E Lummus într-o instalație-pilot de sinteză a amoniacului. Catalizatorul de bază conține Fe, dar acesta trebuie astfel preparat încît să posede anumite caracteristici fizice necesare. După ce se obține fracțiunea de dimensiunile dorite, catalizatorul se reduce cu H_2 sau cu gaz de sinteză și se tratează cu o soluție apoasă de azotat cu Ce. Se aplică în continuare o nouă reducere, pentru atingerea activității depline. În tabele sînt prezentate condițiile de lucru și rezultatele, iar grafic se compară conversia în amoniac obținută cu un catalizator comercial și cu noul catalizator. Aceasta asigură o concentrație de NH_3 cu aproximativ 2% mai mare, la ieșirea din reactor, pentru aceleași condiții de experimentare.

Sze, M. C., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 12, dec. 1977, p. 127—130.

Halogenarea catalizată de piridină a compușilor aromatici. 3. Clorurarea și stabilitățile relative ale triclorurii și tribromurii în cloroform. S-a studiat mecanismul catalizei prin piridină a clorurării inelelor aromatice, măsurînd vitezele de clorurare a toluenului în acid acetic cu sau fără adăugare de piridină, azotat de piridiniu sau clorură de litiu. Aceste trei substanțe măresc puțin viteza de clorurare, aproximativ în aceeași măsură. S-a determinat influența asupra constantei de viteză de ordinul 2 la clorurarea *p*-cloranisolului în cloroform, în cazul piridinei, al clorurii de piridiniu, al clorurii de N-etilpiperidiniu, al clorurii de tetra-*n*-butilamoniu și al percloratului de tetra-*n*-butilamoniu. Și de această dată, toți acești catalizatori măresc constanta de viteză. Creșterea este mai puțin pronunțată în cazul piridinei. Se deduce de aici că clorurarea în soluție diluată, piridina nu are un efect catalitic specific, ci mărește, probabil, viteza prin mărirea polarității mediului. Se observă că clorura de tetra-*n*-butilamoniu are un efect de mărire a vitezei de clorurare în cloroform, care scade pe măsura creșterii concentrației sale. Se crede că aceasta se datorește unei complexări a clorului sub formă de triclorură. Constanta de formare a triclorurii de tetra-*n*-butilamoniu în cloroform, determinată prin metoda spectrofotometrică a lui Benesi-Hildebrand, este 17 ± 3 m^{-1}. Această valoare arată, împreună cu cea determinată anterior pentru tribromura corespunzătoare, de 9.10^4 m^{-1}, că ordinea de stabilitate a trihalogenurilor în

solvenţi neapoşi este $Br^- \geqslant Cl^-$, în contradicţie cu o relatare anterioară.

Dunn, G. E., şi Pincock, J. A., Can. J. Chem. 55, nr. 21, 1 noiemb. 1977, p. 3726—3731.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Studii asupra unor măsurători cu privire la concentraţia intermicelară a agenţilor activi de suprafaţă, prin filtrare de gel. Multe probleme privind proprietăţile unor soluţii apoase de agenţi activi de suprafaţă, în special starea de disoluţie a acestor substanţe, au rămas încă nerezolvate. În lucrări anterioare, autorii au studiat starea de disoluţie a agenţilor activi de suprafaţă în soluţii apoase folosind metoda filtrării de gel şi au stabilit că această metodă este adecvată şi pentru studiul concentraţiilor intermicelare. În articolul prezentat, ei descriu studiile efectuate asupra măsurătorilor de concentraţii intermicelare ale unor soluţii apoase de dodecilsulfat de sodiu (SDS) şi α-dodecil-ω-hidroxihexa(oxietilenă) ($D(EO)_6$). Din măsurători de volume de eluţie, front de eluţie şi ioni sau molecule monodispersate intermicelar au fost derivate ecuaţii folosite la calcularea concentraţiilor intermicelare (C_s). Valorile găsite pentru C_s nu sînt constante, ci cresc cu concentraţia (C) a agentului activ de suprafaţă, creştere care însă devine mai puţin pronunţată pe măsură ce creşte concentraţia compusului. Se deduce că concentraţia $C—C_s$ a micelilor care se mişcă în timpul filtrării de gel este mai mică decît concentraţia $C—C_m$ a micelilor în stare staţionară, unde C_m reprezintă concentraţia micelară critică. Diferenţa de concentraţii a miceliilor în stare staţionară şi în stare de filtrare de gel rezultă din faptul că miceliile în primul caz sînt încărcate negativ pe cînd în al doilea caz, ele sînt fără sarcină. Această situaţie este valabilă pentru SDS. Ea devine mai simplă în cazul $D(EO)_6$ deoarece nu se produc ioni. Deci concentraţia micelară este $C—C_s$ şi nu $C—C_m$, prima fiind mai mică decît a doua.

Sasaki, T., Yasuoka, M. şi Suzuki, H., Bull. Chem. Soc. Japan., **50**, nr. 10, oct. 1977, p. 2538—2541.

Acţiunea unor agenţi activi de suprafaţă la interfaţa ulei/solid. Deşi există diverse cercetări cu privire la acţiunea unor agenţi activi de suprafaţă la interfeţe, numai puţine s-au oprit la studiul acestora la interfaţa ulei/solid. Autorii studiului prezentat s-au ocupat cu acţiunea unor agenţi activi de suprafaţă asupra unor proprietăţi fizice manifestate de amestecuri de solide în pulbere, folosite uzual ca materiale de umplutură, şi materiale uleioase, anume au urmărit acţiunea cîtorva agenţi activi de suprafaţă (laurilsulfat de sodiu, Tween 80, Tween 20, Span 20 şi Span 80) asupra umectării a două substanţe în formă de pulberă (trisilicat de magneziu şi Aerosil-300) amestecate cu ulei de castor. Rezultatele studiilor au fost verificate prin teste de adsorbţie şi eluţie. În cazul trisilicatului de magneziu tratat cu ulei de castor, agentul activ de suprafaţă manifestă o acţiune de creştere a capacităţii de umectare, acţiune care diferă însă de la agent la agent, fiind cea mai intensă la Tween 20. Eficienţa de umectare creşte cu creşterea concentraţiei agentului activ de suprafaţă pînă la un maxim, după care descreşte, concentraţia optimă fiind de 1% pentru Span 80 şi Tween 20, 0,5% pentru laurilsulfat de sodiu şi Span 20 şi sub 0,2% pentru Tween 80. În cazul Aerosil-300, laurilsulfatul de sodiu se comportă similar ca la trisilicatul de magneziu, pe cînd agenţii activi de suprafaţă neionici manifestă o mare dificienţă în ceea ce priveşte proprietăţile de umectare a pulberii de Aerosil. Se dau explicaţii ale acestor comportări.

Samaligy, M. S., Racz, I. Szantmiklosi, P. şi Gyarmati, L., Pharm. Ind., **39**, nr. 12, dec. 1977, p. 1281—1286.

Emulgatori recenţi pe bază de grăsimi naturale. Se cunoaşte un număr foarte mare de substanţe superficial-active care se manifestă drept emulgatori în sisteme apoase. Comun le este principiul structural : molecula este totdeauna dipolară şi conţine domenii atît hidrofile, cît şi liofile, ale căror structură şi raport reciproc stabilesc calităţile de utilizare a emulgatorului. Dintre tipurile de emulgatori care se diferenţiază din punct de vedere chimic, o poziţie aparte ocupă numai acei emulgatori care manifestă drept părţi structurale componente de provenienţă naturală. Este vorba de emulgatorii care, datorită structurii similare grăsimilor şi uleiurilor naturale, sînt adecvaţi pentru introducerea în sectorul alimentar. Emulgatorii obişnuiţi pe bază de acizi graşi, deşi au componente în număr limitat, pot manifesta proprietăţi variate şi ca urmare pot fi introduşi pentru cazuri unde se ridică cerinţe variate. În articol sînt prezentate şi discutate sub aspect teoretic şi tehnico-economic, cele mai importante tipuri de emulgatori monodigliceride şi monogliceride, monogliceride modificate şi alţi derivaţi ai unor acizi graşi.

Tuma, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **103**, nr. 20, dec. 1977, p. 581—586.

INGINERIE CHIMICĂ

Descrierea unor fluxuri încărcate cu solide. Problema fluxurilor încărcate cu solide este discutată pe exemplul unei transportări pneumatice în conducte orizontale. Pierderea de presiune la un asemenea transport pneumatic se bazează pe faptul că trebuie să se ţină seamă corect de interacţiunile diferitor mecanisme participante la procesul de transport în conductă: capacitatea gazului de a antrena particulele, ca rezultat al vitezei relative între gaz şi particule, particulă/ciocniri de particule, particulă/ciocniri de perete, frecarea de perete a unor particule etc. Au fost derivate relaţii lipsite de dimensiuni pentru pierderea de presiune a particulelor fluidului. Compararea cu datele obţinute pe cale experimentală pentru transportul diferitor materiale în conducte de diferite mărimi demonstrează utilitatea modelului propus.

Molerus, O., Chem.-Ing.-Tech., **49**, nr. 10, oct. 1977,. p. 945—955.

Consideraţii fundamentale cu privire la măsurarea repartiţiei mărimii particulelor şi a vitezei particulelor fazelor disperse în sisteme curgătoare. La cercetarea experimentală a proceselor de curgere la faze disperse, de exemplu a particulelor solide sau a picăturilor dispersate într-un curent de gaz, interesează în primul rînd următoarele mărimi: viteza particulelor, diametrul acestora şi concentraţia, deoarece alte mărimi, ca, de exemplu, impulsul, energia sau curentul volumic, pot fi calculate din acestea. Determinarea repartiţiei frecvenţei mărimii şi vitezei particulelor într-un curent de particule poate fi efectuată după două posibilităţi, care nu dau însă aceleaşi rezultate fiind bazate pe concepţii diferite: holografia cu impuls dublu şi metoda difracţiei luminii combinată cu procedeul Doppler cu laser. Aceste metode sînt descrise cu atenţie şi se arată în ce condiţii devine posibilă o interconvertire a rezultatelor diferite obţinute prin aplicarea celor două metode.

Raasch, J. şi Umhauer, H., Chem.-Ing.-Tech., **49**, nr. 12, dec. 1977, p. 931—941.

Obţinerea coeficienţilor de transfer caloric. 3. Efectul presiunii în curgerea transversală. Coeficienţii de transfer caloric în cazul curgerii fluidelor peste fascicule de tuburi sînt obţinuţi prin relaţia: $h = 0{,}9\ (G^{0,6}/d^{0,4})(F)$, în care h este coeficientul de transfer caloric, G — viteza masică specifică, d — diametrul exterior al tuburilor, iar F este un termen care înglobează proprietăţile fluidului, mai exact, $F = k^{0,67}, c_p{}^{0,33}/\mu^{0,27}$. În această relaţie, k este conductivitatea termică, c_p = căldura specifică, μ = viscozitatea. În grafice se prezintă valorile lui F pentru următoarele fluide: aer, O_2, N_2, H_2, CO_2, CO, SO_2, CH_4, NO_2, NO, NH_3, în funcţie de temperatură (de la 0 la 1000°F) şi de presiune (de la 1 la 250 atm).

Ganapathy, V., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 12, dec. 1977, p. 105—108.

Caracteristicile de transfer caloric turbulent ale metalelor lichide. Se trec în revistă datele de transfer caloric în metale lichide, cu referiri speciale la curgerea lor în tuburi. Se remarcă anumite discordanţe între datele experimentale şi valorile prezise de corelaţiile Martinelli-Lyon. Se pare că aceasta se datoreşte în cea mai mare parte rezistenţei contactului termic, umectării incomplete a pereţilor tubului şi conducţiei longitudinale. Se fac unele sugestii

cu privire la mărirea transferului caloric (răcirea prin pulverizare cu metal lichid, trape de frig şi promotori de turbulenţă), care este necesară pentru continuarea îmbunătăţirii performanţei instalaţiilor de transfer caloric prin metale lichide.

Dutt, N. V. K., J. Scient. Ind. Res., 36, nr. 4, apr. 1977, p. 165—169.

Filtrarea sterilă şi depirogenizarea unor medicamente parentale cu ajutorul a noi filtre cu pat adînc, lipsite de azbest. Filtrarea moleculară nu poate fi aplicată în toate cazurile. Pe de altă parte, prescripţiile oficiale din R.F.G. nu permit folosirea azbestului, a fibrelor de sticlă sau a altor materiale anorganice ca material filtrant pentru soluţii de medicamente parentale. Ca urmare, autorii au cercetat o serie de materiale filtrante cu privire la: adecvare la degerminare, adecvare la depirogenizare, cedare de substanţe pirogene. Ca strat filtrant s-au testat: straturi cu azbest, calitate lipsită de pirogeni fibre de celuloză, calitate lipsită de pirogeni; fără azbest, Al_2O_3 + poliamidă + schimbător de ioni + caolin + kieselgur, calitate lipsită de pirogeni; fără azbest, celuloză + kieselgur, calitate lipsită de pirogeni; film de nitrat de celuloză pe suport de carton, calitate lipsită de pirogeni etc. Aparatura de filtrare conţine şapte straturi profunde de filtrare şi două straturi de acoperire. S-a mai folosit un dispozitiv de filtrare din oţel special Millipore. Mediile de testare au fost variate: apă pentru injecţie, soluţie de clorură de sodiu, soluţie de dextran, soluţie de etilenglicol etc. În mod tabelar sînt prezentate efectele de filtrare ale fiecărui mediu filtrant. Se trage concluzia că în prezent nu există încă nici un material filtrant lipsit de azbest care să poată fi folosit la filtrarea sterilă şi lipsită de pirogeni a tuturor soluţiilor de injecţii şi infuzii.

Woog, H., Krüger, D. şi Zimmermann, G., Pharm. Ind., 39, nr. 12, dec. 1977, p. 1261—1266.

Proiectarea optimă a unui reactor cu strat fluidizat cu umplutură fixă. În ultimii ani s-au elaborat o serie de reactoare cu strat fluidizat "organizat", prevăzute cu o umplutură fixă, de exemplu, cu şicane sau despărţituri situate în zona de fluidizare.

În articol se discută problema alegerii parametrilor constructivi şi tehnologici optimi pentru astfel de reactoare, pe baza unui model matematic şi a cercetărilor experimentale. Se prezintă criteriile de optimizare folosite şi se dă drept exemplu modelul de calcul pentru un reactor în care s-a cercetat reacţia de producere a sulfitului de sodiu prin procedeul "uscat":

$$2NaHCO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + 2CO_2 + H_2O.$$

Leaşcov, V. I., Strelţov, I. A. şi Dereveachina, A. I., Izv. Vissih. Ucebnö Zavedenii, Him i. Him. Tehnol., 20, nr. 9, sept. 1977, p. 1395—1398.

Alegerea centrifugelor de sedimentare. Această alegere depinde în primul rînd de caracteristicile componenţelor barbotinelor (dimensiunile particulelor solide, densitatea fazei lichide şi a celei solide, concentraţia barbotinei etc.) şi de eficacitatea de separare urmărită. În consecinţă, autorul analizează principalele caracteristici ale centrifugelor de sedimentare cu funcţionare periodică respectiv continuă şi examinează modul cum aceste centrifuge satisfac cerinţele rezultate din caracteristicile barbotinelor şi din cele ale fazelor separate. În concluzia articolului se menţionează că la alegerea centrifugelor de sedimentare mai trebuie luate în consideraţie şi numeroase alte criterii, netratate în cadrul acestei lucrări, cum ar fi considerentele de amplasare, de aprovizionare energetică, de protecţie a muncii şi cele economice. Pentru uşurarea alegerii, se dau 2 tabele, care rezumă domeniile de utilizare ale principalelor tipuri de centrifuge, precum şi tipurile de centrifuge indicate pentru mai multe sarcini de sedimentare.

Dallos, E., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 9, sept. 1977, p. 449—457.

COROZIUNE

Studii privind coroziunea aluminiului. III — Izoterme de adsorbţie a Cl^- pe aluminiul supus coroziunii. S-au determinat izotermele de adsorbţie pentru Cl^- pe suprafaţa de Al expusă coroziunii, utilizînd ^{36}Cl drept trasor radioactiv. Cantitatea de clorură adsorbită, w_{Cl}, era o funcţie a concentraţiei de clorură, (Cl), şi a timpului, t, conform expresiei: $\log w_{Cl} = 0{,}64\ (\log/Cl/ + \log t) - -7{,}8$, unde w_{Cl} se exprimă în g. cm^{-2}, /Cl/ în mol. l^{-1}, iar t, în minute. Peste curba generală se suprapune o structură fină, care corespundea cu etapele de evoluţie ale suprafeţei de Al expuse coroziunii. Adsorbţia era localizată în puncte de coroziune în pete. Adăugarea de azotat sau de sulfat întîrzia, dar nu înlătura adsorbţia clorurii, iar ionii de hidroxid aveau un efect similar. S-a tras concluzia că suprafaţa de Al supusă coroziunii posedă mai multe puncte de adsorbţie cu proprietăţi adsorbtive diferite şi numai un număr mic din acestea sînt puncte potenţiale sau active pentru coroziunea în pete.

Berzius, A., Lowson, R. T. şi Mirams, K. J., Aust. J. Chem. 30, nr. 9, sept. 1977, p. 1891—1903.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza greigitei dintr-o soluţie de polisulfură la circa 100°C. Deşi au fost publicate diferite articole cu privire la sinteza greigitei, nu s-a reuşit efectuarea acesteia într-o singură fază, deoarece formarea compusului depinde de diferiţi factori. Autorul a stabilit condiţii favorabile de sinteză folosind sistemul $FeSO_4 \cdot (NH_4)SO_4$—Na_2S—Na_2S_x în soluţie apoasă, la circa 100°C. S-a constatat că sulful amorf are un rol important la formare de Fe_3S_4. De asemenea s-a observat că dacă *p*H-ul final este circa 6,0 şi concentraţia în fier dizolvat este 10^{-3}—$10^{-1{,}5}$ m, sinteza greigitei se efectuează într-o singură fază. Proaspăt sintetizată, greigita manifestă uneori proprietăţi piroforice. Analiza chimică şi studii prin metoda de difracţie de raze X au arătat că compoziţiile compusului se găsesc în domeniul 45,4—42,9% atomice Fe, deci deviază de la compoziţia stoichiometrică Fe_3S_4. De aceea compoziţia este mai bine redată prin formula $Fe_{3+x}S_4$, unde $x = 0 - 0{,}4$. Această formulă este analogă smithitei naturale. Dimensiunile celulei elementare ale greigitei sintetice se găsesc în domeniul 9,840—9,877 Å, funcţie de conţinutul în fier al compusului.

Wada, H., Bull. Chem. Soc. Japan., 50, nr. 10, oct. 1977, p. 2615—2617

Punerea în evidenţă a unui nou acid wolframic în soluţie. Filiaţia cu alţi poliwolframaţi. S-a preparat un nou acid wolframic în soluţie apoasă prin schimb de ioni. La temperatura ambiantă, soluţiile se gelifică în cîteva ore, iar 3—4 zile mai tîrziu precipită oxidul galben de WO_3. În soluţie apoasă, acest acid este format din tetrameri de unităţi elementare $W_6O_{19}^{2-}$, care se asociază apoi pentru a da gelul. Izolat în stare solidă, acest acid este amorf la razele X. În mediu hidroorganic, acidul wolframic este stabilizat în soluţie, dar este în echilibru cu anionii wolframici Y şi hexawolframici (Fuchs). Se discută condensarea acidului Y cu una din formele sale reduse. Formele de acid pur ale ionilor hexawolframic şi wolframic Y au fost obţinute în stare pură în soluţie şi în formă solidă.

Lemerle, J. şi Lefebvre, J., Can. J. Chem. 55, nr. 21, 1 noiemb. 1977, p. 3758—3762.

Extracţia cu solvenţi a Fe(III) dintr-o soluţie clorhidrică, cu sulfoxizi şi amestecurile lor. S-a studiat extracţia Fe(III) dintr-o soluţie de HCl, cu o serie de sulfoxizi, (R_2SO), de la dipentil—la dodecil-sulfoxid în 1,1,2-tricloretan. La o tărie dată a extractantului, extracţia creşte iniţial odată cu creşterea concentraţiei acidului pînă la un maxim la 8 m, după care descreşte. Creşterea concentraţiei H^+ la o tărie constantă a Cl^- sau creşterea lui Cl^- la o concentraţie dată a lui H^+ măreşte extracţia. În condiţii identice în rest, extracţia creşte odată cu creşterea concentraţiei extractantului. Compuşii extraşi par să fie $HFeCl_4$—$2R_2SO$. Un amestec de doi sulfoxizi sau a unui sulfoxid şi a tributil-fosfatului extrage ionii metalici mai mult decît suma extracţiilor datorite componenţelor individuale.

Mistra, B. B. şi Mohanty, S. R., Aust. J. Chem., 30, nr. 10, oct. 1977, p. 2297—2301.

Sinteza electrochimică directă a complecşilor cu clor şi brom, neutri şi anionici ai Ti, Zr şi Hf. Oxidarea electrochimică a Ti, Zr sau Hf (IV) în prezenţa unei soluţii de clor sau brom (X) în acetonitril (L) duce la sinteza directă a compuşilor MX_4L_2, cu randamente bune. Aceşti compuşi pot fi transformaţi cu uşurinţă în alţi aducţi neutri. Prin adăugare de săruri de tetraalchilamoniu la faza din soluţie, rezultă sărurile $(R_4N)MCl_5$ sau $(R_4N)_2MBr_6$, cu excepţia titanului, cînd se formează şi Et_4NTiBr_4, în unele condiţii. Se discută avantajele acestei metode şi se propune un mecanism posibil al reacţiei.

Habeeb, J. J., Said, F. F. şi Tuck, D. G., Can. J. Chem., 55, nr. 22, 15 noiemb. 1977, p. 3882—3886.

Substanţe pure, semiconductori. Echilibrul vapori-lichid în sistemul In—P. Analizînd variaţia presiunii de vapori deasupra topiturilor de fosfor în indiu, în intervalul de 1023—1123°K, s-a stabilit că în soluţii diluate, fosforul apare în forma atomică, intrînd în compoziţia unor aşa-zişi "complecşi de asociere„ cu indiul. Energia de legătură a fosforului în complex este de 62,56 ± 1,3 cal/atom-g. Studiind compoziţia fazei gazoase deasupra soluţiilor topite, s-a emis ipoteza că echilibrul în sistemul vapori-soluţie diluată se stabileşte în urma trecerii fosforului atomic din soluţie în vapori şi a moleculelor de P_2 din vapori în soluţie.

Huhreanski, I. P. şi Ermilin, V. N., Izv. Acad. Nauc SSSR, Neorg. Materiali, 13, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1949—1952.

Diagrama de echilibru a sistemului pseudobinar CdTe—ZnSe. S-a studiat echilibrul sistemului ternar reciproc ZnSe + CdTe $\rightleftarrows$ ZnTe + CdSe şi s-a stabilit că secţiunea stabilă în acest sistem o constituie sistemul CdTe—ZnSe. S-a efectuat un studiu al acestui sistem prin metodele termodiferenţială, roentgenografică şi microscopică şi s-a trasat diagrama de echilibru.
S-au obţinut monocristalele soluţiilor solide $(CdTe)_x(ZnSe)_{1-x}$ în domeniul compoziţiilor $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$.

Oleinic, G. S., Tomaşik, V. N., Mizeţkaia, I. B., Noviţkaia, G. N. şi Cealîi, V. P., Izv. Acad. Nauc SSSR, Neorg. Materialî, 13, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1976—1979.

Sistemul $TlInSe_2$—$TlCeSe_2$. Au fost obţinute pentru întîia oară noi utilaje cu proprietăţi semiconductoare în sistemul $TlInSe_2$—$TlCeSe_2$, utilizînd sinteza pe baza principiului substituţiei raţionale, care a constat în înlocuirea parţială a atomului de indiu trivalent din compusul $TlInSe_2$ prin atomi de ceriu, după schema: $Tl^{+}In^{3+}Se_2 \longrightarrow Tl^{+}In_x^{3+}Ce_{1-x}Se_2$, în care $(0 \leqslant x \leqslant 1)$. Aliajele arătate s-au obţinut prin sinteză directă din elemente, în fiole de cuarţ, sub un vid de 10^{-4} torr. Au fost identificaţi compuşii care se formează în sistemul cercetat şi s-au determinat unele caracteristici fizico-chimice ale acestora.

Godjaev, E. M., Mamedov, V. A., Orudjev, K. D., Adilov, A. A., Guseinov, G. G. şi Mamedov, Z. F., J. Neorg. Him., 23, nr. 1, ian. 1978, p. 160—163.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Competitivitatea instalaţiilor de amoniac de capacitate mică. În ţările în curs de dezvoltare, instalaţiile de amoniac de mare capacitate („world-scale") nu sînt cele mai economice. Avantajele economice ale instalaţiilor de fabricare a amoniacului, de mare capacitate, nu sînt totdeauna valorificate în ţările în curs de dezvoltare, datorită dificultăţilor de construcţie, precum şi faptului că nu poate fi absorbită local întreaga producţie. Instalaţiile de capacitate mai mică au însă unele avantaje care pot conduce la o economicitate avansată în condiţii date. Concluziile de mai sus sînt deduse pe baza unor calcule amănunţite în cazul unor instalaţii de 300 t şi de 1000 t amoniac pe zi.

Ennis, R. şi Lesur, P. F., Hydrocarbon Processing, 56, nr. 12, dec. 1977, p. 121—124.

Procedee de desalifiere a apei bazate pe electrosorbţie şi filtrare. A fost elaborat un nou procedeu industrial continuu de desalifiere înaintată a apelor bazat pe asocierea unor procedee rapide de electroabsorbţie cu schimb ionic şi de filtrare. Procedeul se realizează într-un sistem de filtre speciale, umplute cu un amestec de schimbători de ioni şi cărbune activ. Se dau schemele utilajelor folosite şi caracteristicile lor tehnice.

Krohv, V. V., J. Pricl. Him., 50, nr. 10, oct. 1977, p. 2211—2216.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Influenţa unor factori tehnologici asupra compoziţiei îngrăşămintelor cu azot—fosfor obţinute prin reacţia dintre P_2O_5, NH_3 şi H_2O în fază gazoasă. S-a cercetat variaţia compoziţiei îngrăşămintelor de tip NP în funcţie de variaţia raporturilor molare $H_2O:P_2O_5$ (pînă la 1) şi $NH_3:P_2O_5$ (2—4). Temperaturile de lucru au fost de 350, 450 şi 600°C. Cercetările au arătat că, independent de temperatura de lucru, creşterea raportului molar $H_2O:P_2O_5$ duce la scăderea conţinutului de P_2O_5 total şi la mărirea celui de P_2O_5 hidrosolubil în produsul finit. Un produs complet cristalizat se obţine prin creşterea conţinutului de umiditate în şarjă, la temperaturi mai ridicate (600°C). Creşterea raportului $NH_3:P_2O_5$ la valori mai mari de 2,5—3 nu este indicată, deoarece duce la pierderi de amoniac.

Kocetkov, V. N., Lembrikov, V. M., Malahova, N. N şi Soklakov, A. I., J. Pricl. Him., 50, nr. 10, oct. 1977, p. 2158—2164

CHIMIE ORGANICE

Metode eficiente pentru oxidare de alcooli. În continuarea cercetărilor cu privire la stabilirea unor proceduri eficiente pentru oxidarea unor alcooli, autorii au examinat comportarea unor agenţi oxidanţi la oxidarea diferitor alcooli primari alifatici şi olefinici. În prima etapă, din alcool şi un reactiv Grignard — de obicei bromură de propilmagneziu — rezultă o bromură de alcoximagneziu care apoi reacţionează cu agentul oxidant: N-clorsuccinimida, acidul *m*-clorperbenzoic, (diacetoxiiod) benzen, în prezenţă de bromură de *terţ.*-butoximagneziu. În toate cazurile rezultă compuşi carbonilici corespunzători, cu randamente bune. Rezultate bune s-au constatat şi la oxidarea 7-fenil-4-hepten-1-olului şi a unei diversităţi de alţi alcooli folosind 1,1'-(azodicarbonil) dipiperidină şi bromură de propilmagneziu. În mod similar poate fi oxidată testosterona cu 1,1'-(azodicarbonil) dipiperidină folosind bromură de *terţ.*-butoximagneziu.

Narasaka, K., Morikawa, A., Saigo, K. şi Mukaiyama T. Bull. Chem. Soç. Japan., 50, nr. 10, oct. 1977, p. 2773—2776.

Studii privind descompunerea termică în fază gazoasă a derivaţilor bromuraţi ai dimetanului. S-au determinat modificările de concentraţie a produşilor obţinuţi prin piroliza, în fază gazoasă, a bromurii de metil, a bromurii de metilenă şi a bromoformului, la temperaturile de 720—1170°K. S-a prezis direcţia probabilă a descompunerii termice pe baza unor consideraţii şi calcule termodinamice, şi s-au determinat etapele de reacţie cele mai probabile din constatările experimentale. Utilizînd metoda antrenării cu toluen în stare gazoasă pentru cercetarea descompunerii bromoforului, s-a determinat tăria legăturii C—Br din dependenţa de temperatură a constantei de viteză a reacţiei de disociere a legăturii. Energia de legătură este de 51,0 kcal/mol. Etapele reacţiilor în lanţ au fost confirmate prin date termodinamice obţinute din măsurători efectuate cu spectrometrul de masă.

Kiss, B. A., Deutsch, T., Kaposi, O. şi Lelik, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 93, nr. 3—4, 1977, p. 221—235.

Transpoziţia Beckmann a oximei 3 ß-clor-5 α-colestan-7-onei şi a compuşilor înrudiţi şi reacţia Schmidt a cetonelor corespunzătoare. Oxidarea cu acid cromic a clorurii de colesteril dă 3 β-clorcolest 5-en-7-onă, care, prin hidrogenare, dă 3ß-clor-5α-colestan-7-onă. Transpoziţia Beckmann a oximei acesteia a furnizat o singură lactamă, 3ß-clor-7a-aza-B-homo-5α-colestan-7-ona. Transpoziţia Beckmann a oximei acesteia, cu ajutorul clorurii de tionil sau a clorurii de *p*-toluensulfonil şi al piridinei a dat aceeaşi

lactamă. Structura lactamei s-a stabilit prin conversia ei prin reducere într-o lactamă cunoscută, 3ß-clorcolest-5-en-7-onei tratată cu clorură de tionil sau 0-tosiloxima corespunzătoare trecută printr-o coloană de alumină a suferit o transpoziție Beckmann, furnizînd o singură lactamă, 3ß-clor-7a-aza-B-homocolest-5-en-7-ona.

Siddiqui, A. H., Baig, M. H. şi Lakshmi, Ch., Aust. J. Chem. 30, nr. 10, oct. 1977, p. 2271—2275.

Sinteze şi unele reacţii ale 3-arilidenfuranonelor-5-(2'-tetralil)-2(3H). S-au studiat reacţiile chimice ale arilidenfuranonelor (IIa-d) cu cetone, compuşi aromatici inclusiv hidrocarburi aromatice şi reactivi Grignard. Acidul 3-(2'-tetraloil)-propionic (I) dă prin condensare cu aldehidele aromatice, anhidrida ftalică şi derivaţii ei şi cu isatina, arilidenfuranone (II, IV, V). Condensarea lui I cu cetone, în prezenţă de xilen/acetat de amoniu, dă pirolinone (VIa-f, VII şi VIII). 3-benziliden-(IIa)- şi 3-(*p*-metoxibenziliden)-(IIb)-5-(2'-tetralil)-2(3H)-furanonele dau, prin reacţiile lor cu $AlCl_3$ în prezenţă de benzen sau diclormetan, derivaţi ai acidului naftoic, IXa respectiv IXb. Totuşi, reacţia lui IIa cu $AlCl_3$, în substraturi reactive aromatice, dă 1-aril-2-benziliden-4-(2'tetralil)butan-1,4-dionele (Xa-f), pe calea scindării aciloxigen. Pe de altă parte, IIb alchilează compuşii aromatici reactivi, dînd acizii α-[α'-(2'-tetralil) stiril]-*p*-metoxicinamici (XIa-f) prin scindare alchil-oxigen. IIa-d reacţionează cu reactivii Grignard, prin adiţie 1,4-dipolară, dînd 3-diarilmetil-5-(2'-tetralil)-3(3H)-furanonele (XIIa-1). Hidroliza alcalină a 3-[α-(*m*-nitrofenil) benzil]-5-(20-tetralil)-2(3H)-furanonelor furnizează acid 3-(*p*-nitrofenil)-1-(2'-tetralil)pentan-2-carboxilic (XIII).

Abdalla, M. şi Essawy, A., Indian J. Chem., **15B**, nr. 6, iun. 1977, p. 523—525.

Procedeele de sinteză a esterilor de zaharoză ai acizilor ariloxialcancarbonilici. S-au efectuat cercetări comparative asupra diferitelor procedee de obţinere a esterilor, activi din punct de vedere biologic, ai zaharozei formaţi cu acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic (2,4,5-T). În urma studierii unui număr de patru procedee, s-a stabilit că două dintre ele corespund pentru transpunere în faza industrială, şi anume: procedeul bazat pe reesterificarea cu zaharoză a esterului metilic a 2,4,5-T şi procedeul bazat pe acetilarea zaharozei cu cloranhidrida 2,4,5-T, urmat de reesterificarea cu zaharoza formată în prima etapă de amestecare a poliesterilor.
Procedeul în două trepte, cu toate că necesită un număr mai mare de operaţii, este mai simplu şi mai uşor de realizat în fază industrială.

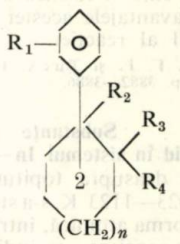
Arct., J. şi Eckstein, D., Przem. Chem., **56**, nr. 11, noiemb. 1977, p. 586—588.

Reacţiile unor diine cu $(C_5H_5)Co(CO)_2$ şi $Fe(CO)_5$: ciclizări intermoleculare sau intramoleculare? S-au comparat reacţiile unor diene $MeC \equiv C(H_2)\ C \equiv \equiv CMe$ ($n = 2—4$) cu $(\eta\text{-}C_5H_5)Co(CO)_5$ şi $Fe(CO)_5$. În reacţia $(n\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2$ cu octa-2,6-diina se formează un complex *p*-benzochinonic, $(\eta\text{-}C_5H_5)Co\ [(C_8H_{10})_2(CO)_2]$ şi trei izomeri ai complexului ciclopentadienonei, $(\eta\text{-}C_5H_5)Co\ [(C_8J_{10})_2CO]$. În fiecare complex, ligandul se formează prin ciclizarea intermoleculară a două diene cu includerea CO. Reacţiile corespunzătoare cu nona-2,7-diina şi deca-2,8-diina din complecşii $(\eta\text{-}C_5H_5)Co\ [(C_9H_{12})CO]$ şi $(C_5H_5)Co\ [(C_{10}H_{14})CO]$ în care s-a format o ciclopentadienonă prin condensarea intramoleculară a diinei. Se ajunge şi la o ciclizare intramoleculară, cînd toate cele trei diine sînt tratate cu $Fe(CO)_5$. Reacţiile cu octa-2,6-diina şi deca-2,8-diina dau complecşi metalodienici, $Fe_2(CO)_6$ (diină), în care inelul feraciclopentadienic se contopeşte fie cu un inel de 4, fie cu unul de 6 membri. Cu nona-2,7-diina, se izolează un complex ciclopentadienonic cu formula $Fe(CO)_3\ [(C_{10}H_{14})CO]$. În reacţiile cu $Fe(CO)_5$ au fost izolaţi şi produşi organici de tip $(diină)_2$, $(diină)_3$ şi $[(diină)CO]_2$

Dickson, R. S., Mok, Ch. şi Connor, G., Aust. J. Chem., 30, nr. 10, oct. 1977, p. 2143—2151.

MEDICAMENTE

Cercetări cu privire la structura chimică şi acţiunea analgetică a unor aminometilcicloheanoli fenilsubstituite. În continuarea lucrărilor cu privire la sintezele unor fenilcicloalcanoli substituiţi bazic, autorii au efectuat sinteza unor aminometilcicloalcanoli fenilsubstituiţi, avînd formula generală:



Compuşii obţinuţi în cadrul posibilităţilor de variaţie indicate de formulă au fost testate cu privire la acţiunea lor analgetică, luîndu-se ca bază de comparaţie pentru fiecare substanţă raportul dintre acţiunea analgesică şi toxicitatea faţă de şoareci. Pe baza rezultatelor obţinute au fost stabilite relaţii structură/activitate care au fost comparate cu cele ale morfinei şi cele ale unor derivaţi de 4-fenilpiperidină cu acţiune similară morfinei. S-a dedus că compuşii trebuie să posede un nucleu cicloalcanic substituit cu un ciclu fenilic în vecinătatea unei grupe dimetilaminometil. Prin substituirea restului fenilic cu funcţiuni cu oxigen în poziţia meta se intensifică acţiunea analgesică, cea mai mare intensificare fiind observată la grupa hidroxil. Mărirea sau micşorarea restului cicloalcanic faţă de restul ciclohexil conduce la o slăbire a acţiunii analgesige. Dacă atomul de carbon din punte, în poziţia 1 a ciclohexanului, are drept al patrulea substituent o grupă hidroxil, un atom de halogen sau un atom de hidrogen, acţiunea analgetică a compusului respectiv este foarte mult slăbită.

Flick, K., Frankus, E. şi Friderich, E., Arzneim.-Forsch. / Drug Res., **28(I)**, nr. 1a, 1978, p. 107—113.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prelucrarea gazului de la cuptoare de cocs, separarea gudronului. Instalaţia unei cocserii constă în esenţă din instalaţia de cuptoare şi instalaţia de prelucrarea gazului de la cocsificare, numită şi instalaţie de valorificare sau de obţinere de produse secundare. Separarea gudronului este partea esenţială a instalaţiei de obţinerea de produse secundare. Ea are drept scop separarea lichidelor din instalaţii în trei faze: o fază apoasă, o fază de gudron şi o fază de gudron gros (smoală). Se dă schema mersului produselor gazoase şi volatile care părăsesc camerele de cocsificare. Sînt descrise diferite tipuri de separatoare de gudron, care în principiu se bazează pe forţă centrifugă sau pe gravitate. Se arată că diferitele caracteristici, cum şi domeniile de introducere ale unor separatoare depind în general de condiţiile de funcţionare, de cerinţele ridicate în ceea ce priveşte calitatea gudronului etc. Cum procedeele moderne de obţinere de cocs cauzează anumite dificultăţi la purificarea gudronului, se preconizează ca pentru viitor să se treacă la o combinare între un separator gravitaţional cu o centrifugă.

Ullrich, H. şi Loss, K., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie. 30, nr. 12, dec. 1977, p. 558—564.

Experienţe privind obţinerea paraformaldehidei prin utilizarea tehnicii microundelor. Prin noua metodă tehnologică cu microunde, elaborată în cursul cercetărilor autorului s-a reuşit ca în domeniul de 2450 ± 50 MHz să se obţină un produs cu o concentraţie de 99,0% în greutate paraformaldehidă, de calitate farmacopeică. Procedeul se caracterizează printr-o scurtare considerabilă a duratei de polimerizare şi o reducere a pierderilor deformaldehidă. Aceasta permite stabilirea unor parametri economici înainte de construirea unităţii productive, care are ca rezultat realizarea unor economii importante.

Mészáros, S., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 9, sept. 1977, p. 487—492.

LACURI ŞI VOPSELE

Cercetări privind obţinerea pigmentului negru de anilină printr-un procedeu continuu. S-a cercetat procesul continuu de obţinere a pigmentului negru de tipul „A-extra", într-o instalaţie experimentală cu o productivitate de 2 kg pigment uscat pe oră. Procedeul, bazat pe oxidarea anilinei cu bicromat de sodiu, este influenţat de trei parametri fundamentali: temperatura de oxidare; durata oxidării; raportul dintre agentul de oxidare şi anilină. S-a stabilit că proprietăţile pigmentului obţinut în instalaţia cu funcţionare continuă (se dă schema aparaturii experimentale) sînt similare cu cele ale pigmentului produs prin procedeul clasic. Rezultatele obţinute vor servi pentru proiectarea unei instalaţii industriale, cu o capacitate de 300 t/an.

Badzynski, M. şi Szymczak, Z., Przem. Chem., **56**, nr. 12, dec. 1977, p. 634—636.

Dependenţa de temperatură a reflecţiei la pigmenţi. Cu un dispozitiv amenajat în acest scop, autorul a urmărit influenţa temperaturii, în domeniul 20—100°C, asupra reflecţiei la o serie de pigmenţi anorganici şi organici, foarte rezistenţi la lumină şi utilizaţi în mod uzual ca nuanţe pure sau cu kronos RN 59 pentru deschiderea culorilor în lacuri pe bază de alchid-melamină. Din observaţiile făcute s-au desprins două tendinţe: deplasarea poziţiei frontului de absorbţie chiar cu 20 nm, spre lungimi de undă mai mari, şi creştere a reflecţiei în domeniile de absorbţie, în special la maximele de absorbţie. Rezultatele sînt ilustrate printr-o serie de figuri şi tabele: într-o tabelă aparte sînt trecute valorile standard la 20°C ale nuanţelor diferitor pigmenţi şi diferenţele de nuanţe observate, raportate la fiecare creştere de temperatură de 10°C.

Hoffmann, K., Farbe Lack, **83**, nr. 12, dec. 1977, 1067—1071.

Posibilităţile de utilizare a lacurilor poliuretanice. Acoperirile pe bază de lacuri poliuretanice se disting printr-o mare rezistenţă la şocuri mecanice, prin flexibilitate, aderenţă şi rezistenţă la intemperii. În principiu se deosebesc două grupe de materiale de acoperire poliuretanice: sisteme monocomponente (uleiuri uretanice şi materiale termoreactive) şi sisteme bicomponente (prepolimeri cu grupe izocianatice terminale). În articol se trec în revistă principalii reprezentanţi ai acestor grupe. Se discută apoi utilizările materialelor de acoperire poliuretanice, în (electrotehnică, în construcţii, în industria alimentară şi de ambalaje, pentru instalaţiile şi aparatele menajere, în transporturi, în tehnica informaţională, pentru articolele de sport şi în industria textilă), precum şi caracteristicile lor (rezistenţa la uzură, duritatea, flexibilitatea, rezistenţa la şocuri mecanice, la solvenţi, la coroziune, aderenţa, tenacitatea, dilatarea, rezistenţa la tracţiune, la agenţii atmosferici, viteza şi temperatura de întărire, durata de prelucrabilitate a amestecurilor active). Se dau indicaţii privind metodele de aplicare a acestor materiale.

Baier, A., Adhäsion, **21**, nr. 12, dec. 1977, p. 342—344.

CHIMIE ANALITICĂ

Compoziţia şi stabilitatea complecşilor toriului cu albastru de bromfenol şi de bromclorfenol. Indicatorii de complexare utilizaţi pentru determinarea toriului (violetul de pirocatehină, xilenol-orange şi arsenazo-I) nu prezintă o selectivitate suficient de ridicată sau sînt „blocate" de elementele însoţitoare. Din acest motiv, în vederea găsirii unor indicatori de complexare superiori, s-au studiat constantele de stabilitate şi coeficienţii de extincţie molară ai complecşilor toriului cu albastru de bromfenol şi albastru de bromclorfenol.
Pe baza determinărilor efectuate se propune utilizarea acestor reactivi în analiza probelor cu conţinut de toriu.

Sergheev, G. M. şi Korenman I. M., J. Neorg. Him., **23**, nr. 1, ian. 1978, p. 121—125.

Determinarea complexometrică a aluminiului folosind drept indicator albastru de glicintimol. A fost pusă la punct o nouă metodă complexometrică de determinare a aluminiului, bazată pe titrarea excesului de EDTA din proba analizată cu o soluţie de $CuSO_4$, în prezenţa de albastru de glicintimol, drept indicator. Metoda propusă a fost verificată în analiza unor feroaliaje (ferotitan şi ferobor) cu conţinut de aluminiu, dovedindu-se comodă şi suficient de precisă.

Tihonov, V. N. şi Grigorovici, L. F., Izv. Visşih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **20**, nr. 9, sept., p. 1323—1327.

O nouă metodă de micro- şi macrodeterminarea tri- şi tetrationatului. Se descrie o metodă rapidă şi precisă pentru determinarea tri- şi tetrationatului. Aceasta se bazează pe oxidarea $S_3O_6^{2-}$ sau $S_4O_6^{2-}$ cu $KMnO_4$, în mediu de acid sulfuric şi în prezenţă de ioni de F^- necesari pentru a preveni formarea oxizilor de mangan insolubili. Condiţiile optime pentru limita de detecţie vizuală şi potenţiometrică sînt: H_2SO_4 0,1—0,16 m şi NaF 0,24—0,38 m. Tritionatul este oxidat pînă la sulfat, în timp ce produşii de oxidare a tetrationatului sînt ditionatul şi sulfatul. Acest din urmă proces este reprezentat prin ecuaţia următoare:

$$3\,MnO_4^- + S_4O_6^{2-} + 6HF_2^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons 3\,MnF_4^- + S_2O_6^{2-} + 2\,SO_4^{2-} + 4\,H_2O$$

Examinarea titrărilor potenţiometrice şi a înregistrărilor spectrofotometrice ale probelor arată prezenţa unor echilibre intermediare în soluţie. Se identifică speciile produse şi se propune o teorie pentru reacţia globală. Metoda este foarte precisă şi permite determinarea unor cantităţi de $S_3O_6^{2-}$ sau $S_4O_6^{2-}$ corespunzătoare la 0,1—10 mg sulf.

Idriss, K. A., Issa, I. M. şi Mahmoud, M. P., Can. J. Chem., **55**, nr. 22, 15 noiemb. 1977, p. 3887—3893.

O nouă metodă pentru analiza azidelor organice. Azidele organice sînt folosite pentru prepararea izocianaţilor, ca iniţiatori de reacţie pentru substanţe explozive, drept luminofori etc. Se propune o nouă metodă cantitativă pentru dozarea azidelor bazată pe reducerea în mediu acid a grupării azidice cu clorura de plumb pînă la azot molecular. Metoda se caracterizează printr-o mare precizie.

Melnicov, A. A., Smirnov, N. I., Strelţov, V. V. şi Zaruţki, V. V., Izv. Visşih. Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **20**, nr. 10, oct. 1977, p. 1479—1482.

2,3,4-Trihidroxiacetofenona ca un reactiv spectrofotometric pentru estimarea bariului. Sistemul bariu-2,3,4-trihidroxiacetofenonă într-un mediu apos prezintă un maxim larg de absorbţie la 560 nm (ε 560 = 1,27.10^{3}l/mol. cm). care are o culoare violet-verde. Condiţiile optime pentru determinarea spectrofotometrică sînt: pH = 11,8—12,4; domeniul de concentraţie a bariului 22—75 p.p.m. pentru 10 ml reactiv 8.10^{-3} m, la un volum total de 25 ml; determinările de absorbţie trebuie efectuate în decursul unui interval de 15—60 minute. Legea lui Beer este respectată la 560 nm în domeniul de concentraţie a bariului de 45—130 p.p.m. (celulă de 1 cm). S-a observat o eroare de +2% la o concentraţie a bariului de 60 p.p.m. în cazul prezenţei ionilor de vanadat, cromat, mangan(II) şi uranil (4 p.p.m.). Prezenţa Ca, Sr şi Fe(III) cauzează erori apreciabile; magneziul (20 p.p.m.) coprecipită complet bariul.

Deshpande, N. V., Sahakari, M. P. şi Mukhedkar, A. J., J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 4, apr. 1977, p. 410—413.

Coloane moderne de cromatografie de gaz. Articolul relevă două aspecte ale progresului realizat recent în tehnica separărilor prin cromatografie de gaze. Unul din acestea îl constituie noile rezultate din tehnologia obţinerii suporţilor, iar celălalt se referă la fazele staţionare moderne, cît şi la criteriile de alegere a lor. Se discută amănunţit interpretarea practică a constantelor Mc-Reynolds, care caracterizează polaritatea fazelor staţionare, concluziile ce decurg din acestea, precum şi caracterizarea

principalelor faze staţionare. În prima parte se tratează corelaţiile dintre proprietăţile mai importante ale coloanelor capilare cu mare putere de separare şi unele legi fundamentale ale teoriei cromatografice. În partea doua se discută problemele speciale intervenite la confecţionarea coloanelor, la asamblarea lor şi la dozarea probelor, precum şi metodele de soluţionare a acestor probleme.

Garzó, T., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 9, sept. 1977, p. 458—466.

DIVERSE

Planificarea producţiei cu modele de planificare şi EDV. Planificarea operaţiei. Planificarea unei operaţii formează nivelul cel mai de jos al unui sistem de planificarea producţiei. Obiectul planificării este instalaţia, respectiv aparatul. În cadrul unei planificări de operaţii, valorile parametrilor unei instalaţii sînt astfel determinaţi încît planul programului de scurtă durată, transpus într-un plan de desfăşurare, să fie realizat în condiţii optime. Planificarea de scurtă durată coordonează activităţile diferitor instalaţii pentru fiecare instalaţie fiind determinat un cadru de planificare care trebuie respectat la planificarea operaţiei. Deosebită însemnătate are planificarea operaţiei ca urmare a automatizării crescînde a proceselor de producţie chimice. Există o legătură între planificarea operaţiei şi reglarea unui proces, şi prin aceasta există o legătură între sistemul ierarhic a planificării producţiei şi procesul real de producţie. Efectuarea unei planificări de operaţii depinde în esenţă de caracterul şi frecvenţa perturbărilor, precum şi de modul de conducere a procesului. De aceea trebuie făcută o diferenţiere între planificarea operaţiei la procese cu şarje şi planificarea operaţiei la conducere continuă a procesului.

Schulze, J. şi Sutter, H., Chem. Ind., **29**, nr. 12, dec. 1977, p. 838—840.

Perspectivele gazificării cărbunilor şi a lichefierii cărbunilor pornind de la huilă. În ultimii ani s-a mărit considerabil numărul indicaţiilor cu privire la limitarea rezervelor de petrol şi gaze naturale, din care cauză, cu toate cerinţele crescînde, trebuie să se aibă în vedere restricţii în acest domeniu de furnizor de energie. Conştiinţa unei asemenea perspective a condus la îndreptarea intereselor spre alte surse de energie. Ca surse de energie primară pot veni în considerare numai energia nucleară şi cărbunii. Dar pe cînd energia nucleară nu poate contribui decît numai pentru producere de energie electrică, cărbunii reprezintă o valoroasă materie primă şi o sursă de energie. În articol sînt discutate criteriile de care trebuie să se ţină seamă la evaluarea perspectivelor prezentate de huilă în carbochimie, anume momentul în viitor al şanselor pe piaţă a produselor gazoase şi lichide din cărbuni, aspecte cu privire la potenţialul de rezerve din domeniul economiei uleiurilor minerale şi a gazelor, cum şi a cărbunelui brun, aspecte tehnologice, relaţii de costuri. Apoi sînt arătate consideraţiile de prioritate cu privire la gazificarea şi lichefierea cărbunilor, măsurile care trebuie luate şi perspective.

Peters, W. şi Schilling, H.-D., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, **30**, nr. 12, dec. 1977, p. 552—558.

Mărirea cifrei octanice a benzinelor cu ajutorul eterului. Prin limitarea sau eliminarea întrebuinţării tetraetilplumbului în benzinele superioare, cifra octanică a acestora scade. O posibilitate de mărire a acesteia este întrebuinţarea metil-*terţ*-butileterului (MTBE) în calitate de component de amestec pentru benzine superioare. Se descrie un procedeu de fabricare a MTBE pornind de la metanol şi izobutenă; se prezintă caracteristicile produsului astfel fabricat. MTBE are cifra octanică (cercetare) de amestec de 115—135. Pentru trei benzine diferite, se ilustrează tabelar şi grafic îmbunătăţirea proprietăţilor antidetonante la adăugarea de 5, 10 şi 15% vol. MTBE. În comparaţie cu alte componente de amestec a benzinelor superioare fără plumb (metanolul, alcoolul *terţ*-butilic), MTBE oferă unele avantaje nete.

Pecci, G. şi Floris, T., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 12, dec. 1977, p. 98—102.

Probleme actuale ale înlocuirii fosfaţilor în detergenţi. II. Utilizarea unei substanţe drept aditiv pentru detergenţi depinde de factori de tehnică a spălării, toxicologici, ecologici şi economici. Dintre numeroşii produşi încercaţi în ultimii 15 ani ca înlocuitori ai trifosfatului pentasodic, numai puţine substanţe merită o discuţie mai amănunţită. Conform rezultatelor de cercetare disponibile la ora actuală, din această categorie fac parte din grupa acizilor aminopolicarboxilici, acidul nitrilotriacetic, din grupa acizilor eteropolicarboxilici, acidul 2-oxa-1,1,3-propantricarboxilic şi acidul 2-oxa-1,3,4-butantricarboxilic, iar din grupa acizilor policarboxilici polimeri, acidul poli(α-oxiacrilic). Totuşi, problemele toxicologice şi ecologice ivite la utilizarea acestor substanţe nu sînt încă pe deplin lămurite, necesitînd noi cercetări. Zeoliţii recomandaţi pentru substituirea parţială a trifosfatului pentasodic trebuie estimaţi, în principiu, după aceleaşi criterii. Ca schimbători de ioni insolubili, reprezintă un caz aparte, atît pentru tehnica spălării, cît şi pentru apele reziduale şi apele freatice. Utilizarea lor pe scară largă pentru detergenţi reclamă de asemenea, continuarea cercetărilor.

Henning, K., Kandler, J. şi Nielen, H. D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 1, 19 ian. 1978, p. 7—9.

Cristalele lichide: concepte şi aplicaţii. Articolul cuprinde trei aspecte: 1) diferitele faze mezomorfe şi structurile lor, 2) unele experienţe tipice cu cristale lichide, 3) aplicaţii ale cristalelor lichide. Sînt prezentate caracteristici chimice, structurile care se întîlnesc în fazele mezomorfe ale cristalelor lichide, efectele cîmpului magnetic şi cîmpului electric asupra fazei nematice, instabilităţi electrohidrodinamice, aplicaţii în medicină, tehnologie, în optică (vizualizare, afişaj).

Veyssie, M., Sciences et Techniques, nr. 47, ian. 1978, p. 38—44.

Cercetări privind influenţa oxigenului respectiv a amestecurilor de oxigen şi ozon asupra sistemului-model: acid linolic şi linolenic. 1. Analize cantitative prin cromatografie de gaze ale acizilor graşi şi studii calitative prin cromatografie în strat subţire. Efectul terapeutic al ozonului se explică în cea mai mare parte prin formarea peroxizilor la degradarea acizilor graşi nesaturaţi. Autorii verifică pe un sistem-model, format din acizi linolic şi linolenic, dacă la tratarea acizilor graşi nesaturaţi cu oxigen respectiv ozon, are loc o degradare a acestora. Ei constată, în conformitate cu alte indicaţii din literatură, că are loc o descreştere a conţinutului de acizi linolic şi linolenic, în funcţie de dozele de ozon. S-a dovedit însă, că şi în amestecul de acizi linolic şi linolenic netratat, există în prezenţă de ioni Fe^{3+}, diverşi peroxizi (sau substanţe cu acţiune oxidantă). Sub influenţa O_2 şi a $O_2 + O_3$, aceştia se menţin în parte, iar în parte îşi măresc concentraţia. În modul acesta, acţiunea amestecurilor de $O_2 + O_3$ poate duce la o formare mai intensă de peroxizi care este sesizabilă şi pe cale optică.

Gruber, H., Salzer, H., Müller-Tyl, E. şi Washüttl, Seifen-Öle-Fette-Wachse, **103**, nr. 18, 10 noiemb. 1977, p. 521—522.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

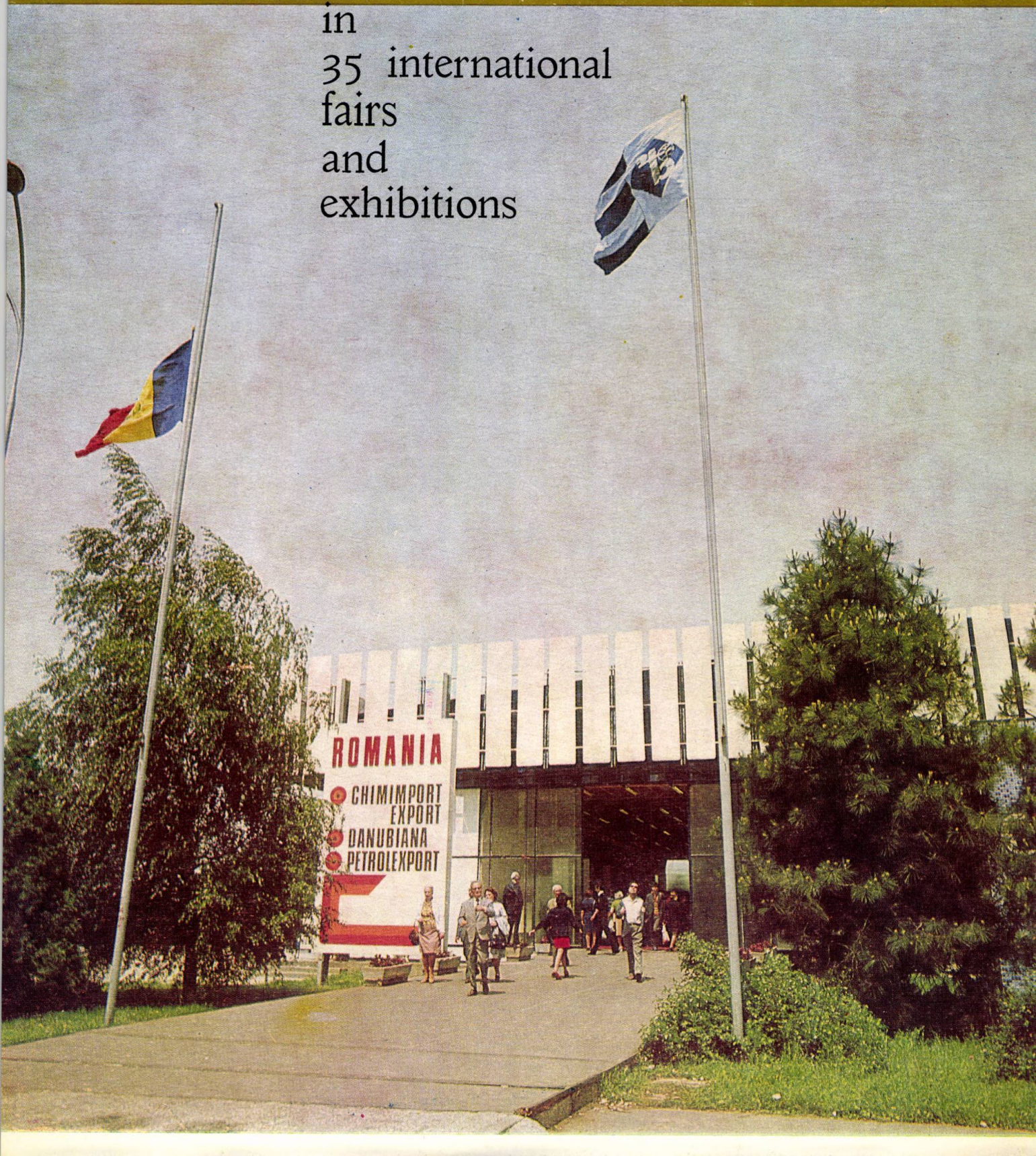
Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

ROMANIA'S CHEMICAL INDUSTRY

participates yearly in 35 international fairs and exhibitions



THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 10, 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks.

A great deal of these products are exported to 20 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

GMELIN
means
Fast Fact Finding

GMELIN is the most up to date compendium and reference work of inorganic chemistry, equally indispensable for the physical chemist, physicist, metallurgist, technologist and crystallographer.

As a result of the continually increasing number of publications in the sphere of inorganic chemistry, it has become difficult if not impossible for the individual worker to keep abreast of the literature and retain a balanced view of all new (and perhaps not so new) findings in his field. In this respect valuable assistance is provided by the **GMELIN** handbook, published by the **GMELIN**-Institut in Frankfurt. Widely dispersed information, extracted from countless publications is critically reviewed and properly summarized correlating all relevant data. The literature closing date is indicated in each volume.

Although most **GMELIN** volumes are written in German, English translations of the tables of contents and introductions are provided. Further, English translations of chapter and section headings appear in the margins, so that scientists whose knowledge of German is limited can quickly find their way around in the **GMELIN** volumes.

New information material is available upon request: **GMELIN** — Complete Catalog 78, Alphabetical Reference Chart and the Brochure "What is **GMELIN?**"

If you are interested in further information please write to:

Springer-Verlag
Berlin West
Heidelberg
New York

4005 Marketing, Heidelberger Platz 3, D-1000
Berlin West 33

PUBLICOM

Foreign Trade Publicity Agency under the sponsorship of the Chamber of Commerce and Industry of the Socialist Republic of Romania

PUBLICOM

publicity drives by means of press advertisements, TV and radio announcements, bill posting etc., with a view to promoting Romanian products. To the same purpose PUBLICOM has special pages and supplements published in specialized dailies and periodicals, organizing Romanian Technical Weeks abroad, lectures, symposia, round tables, etc.
PUBLICOM is at the disposal of Romanian and foreign firms for advertising and publicity in Romania and abroad with its highly qualified staff of journalists, publicity agents, economists, drawers, translators, photoreporters, etc.

PUBLICOM

Bucharest — Romania, 22, N. Bălcescu Blvd.; telex: (011)374 CAMROM; cables: PUBLICOM — Bucharest; telephone: 13.98.83; P.O.B.: 875.

ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY AT INCHEBA '78

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY is present at the International Chemical Fair INCHEBA '78 by its Specialized Foreign Trade Companies:

CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dynstuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps

DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns

PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should by very honoured to welcome you at the Pavilion I, where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the Specialized Foreign Trade Companies of the Chemical Industry of Romania.

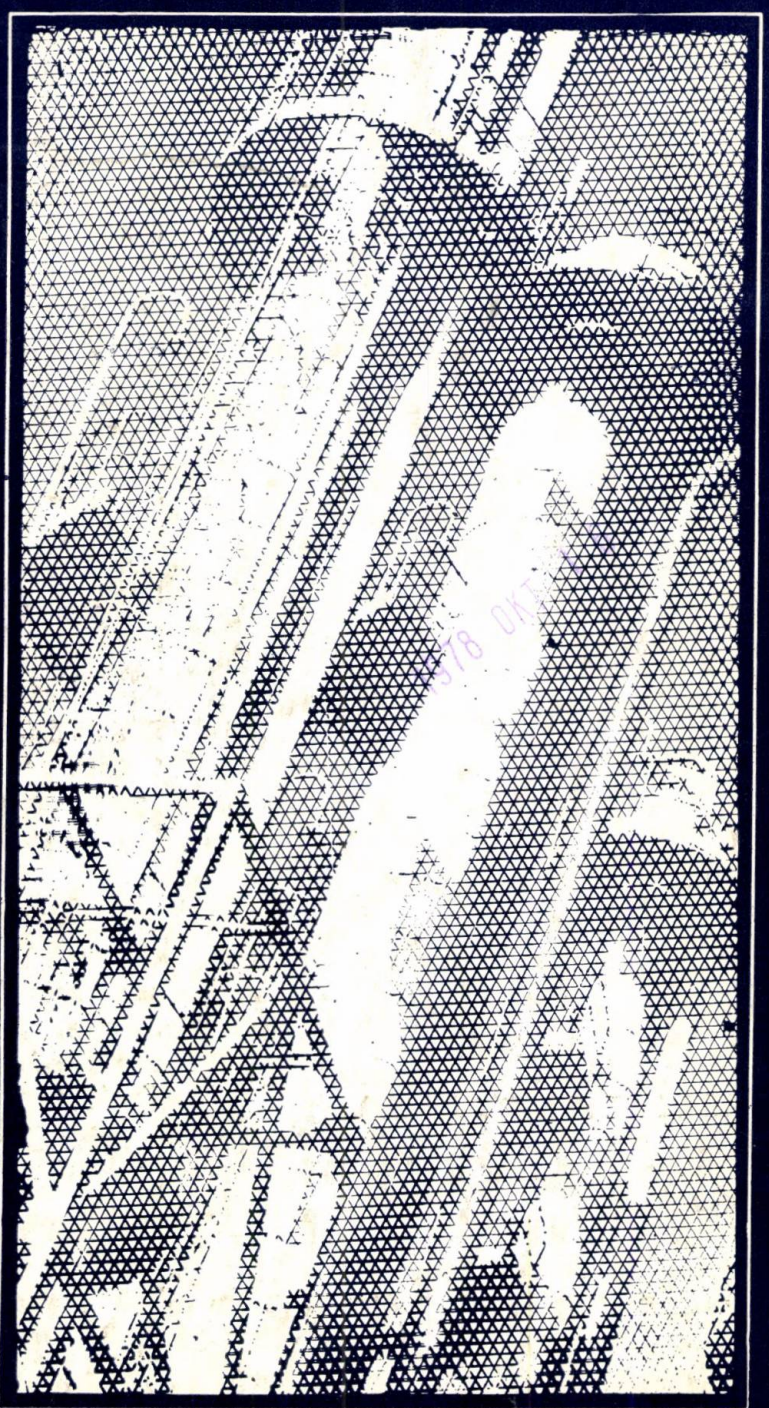
Bratislava – CZECHOSLOVAKIA
June 24 • 30

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

Exports chemicals to over 100 countries



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

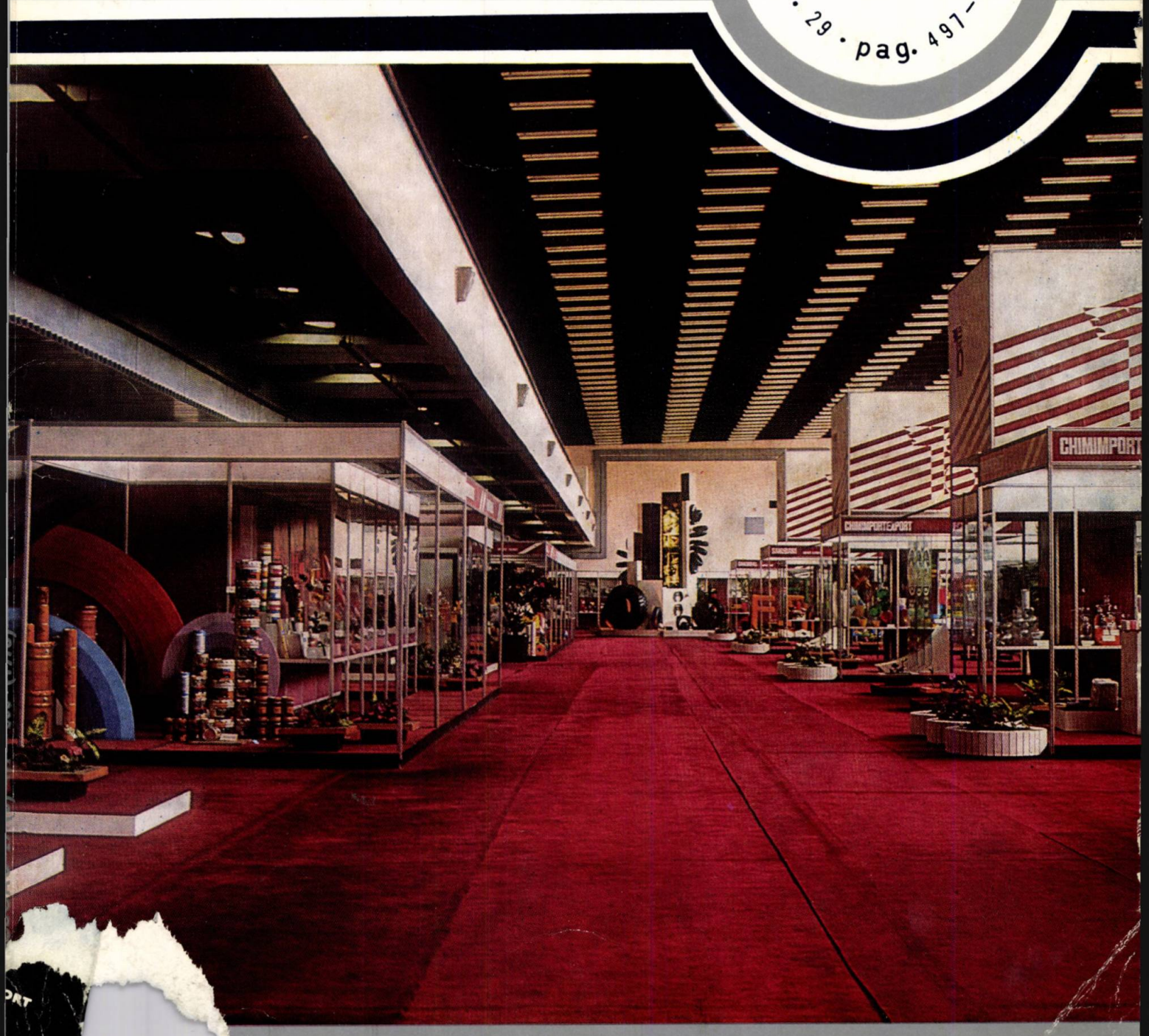
CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

iunie 1978
6
vol. 29 · pag. 497–600



TUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

ARGETER® — brand of the polystyrene produced by the Petrochemical Works Pitești — Romania

ARGETER® is marked, first and foremost, by the remarkable qualities combined in all the assortments manufactured by us. Its properties and the manifold possibilities of utilizing it, make of the ARGETER® polystyrene a product which is quite necessaryin numerous and various industrial branches.

The Petrochemical Works Pitești — Romania offers you the following selection:

- ARGETER® for general purpose
- ARGETER® shock-resistant (types PAS 1 and PAS 4)
- ARGETER® gasified beads with C_5 fraction
- ARGETER® cellular
- ARGEPOL® acrylobutadiene-styrene copolymers

ARGETER® and ARGEPOL® — these are two brands of the polymers turned out by the Petrochemical Works Pitești, which ensures you the prompt delivery of such guaranteed high-quality products, easy to be processed and having a long useful life. And a last detail: they have a very wide range of utilizations — from the packaging industry up to the electronics and building industries.

PRODUCER:

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI
127, Petrochimiștilor Blvd.
Pitești — ROMANIA
Telephone: 32049
Telex: 018236; 018248

EXPORTER:

CHIMIMPORT
10, Republicii
Bucharest —
Telephone:
Telex: 0

1978 SEP 12

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

iunie 1978
6
vol. 29 • pag. 497–600

S. RAȘEEV și SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90–160°C). I. Instalația de laborator, condițiile de lucru, influența vitezei volumare și a temperaturii 501

B. BADER, R. GEORGESCU, E. ALEXIU, P. BADER, O. OPREA și GH. BONCEA

Tendințe noi în polimerizarea etilenei la presiune joasă. I. Catalizatori de tip Ziegler cu activitate înaltă depuși pe suport 509

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU și I. DIACONESCU

Activitatea catalizatorilor Ziegler-Natta pe bază de $TiCl_3$ la polimerizarea propilenei. I. Catalizatori pe bază de $TiCl_3$ cristalină 513

D. MUNTEANU și S. TURCU

Calculul parametrilor cinetici ai reacției de descompunere termică a copolimerilor etilenei cu acetatul de vinil 520

F. BADEA și F. URSEANU

Absorbția în vizibil a unor coloranți policiclici derivați de la 1-aminoantrachinonă 524

I. GRECU și V. TINIȘ

Valorificarea unor bentonite indigene în scop farmaceutic. I. Studiul adsorbției pe bentonite a unor substanțe medicamentoase din clasa benzodiazepinelor 530

E. SEGAL, R. WEISS și D. FĂTU

Cinetica descompunerii termice a $BaCO_3$ în prezența ZrO_2 533

GH. PÂRLEA, A. IOVI și M. PÂRLEA

Studii asupra procesului de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic. I. Influența anumitor parametri ai procesului asupra efectului termic global 536

L. ONICIU, I. MITRACHE și E. BABEȘ-DORNEA

Determinarea unor caracteristici electrice ale electrozilor poroși din pile de combustie 539

O. RADOVICI și B. POPESCU

Influența ionilor de Cl asupra comportării anodice a staniului în mediu alcalin. I. 543

R. MIHAIL și G. VARGANCSIK

Determinarea constantelor cinetice. Un experiment simulat 548

G. NICULESCU și C. BUCUR

Separarea unui produs volatil, intermediar al unor reacții paralel-consecutive 558

R. DOBRE

Săruri de amoniu utilizate ca inhibitori volatili de coroziune 564

M. V. POPA

Metodă electrochimică pentru studiul coroziunii fisurante sub tensiune 569

GH. ZUCHI și C. OPRESCU

Determinarea spectrofotometrică a Cu^{2+} utilizînd esterul monoetilic al acidului α–etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic 574

V. NACEA și L. MURGU

Determinarea concentrației în sînge a hidroxizinei pe baza reacției sale cu clorura cuprică 577

AL. MUSCAN

Energia de rupere, criteriu de apreciere a siguranței în funcționare 580

SCURTE COMUNICĂRI

V. TEODORESCU, R. POPESCU și E. GLODEANU

Analiza unor alchilfenoli prin cromatografie în strat subțire 586

• Noutăți pe meridiane 588 • Din țările socialiste 591 • Cronică 587 • Recenzii 519, 529, 535, 547, 576 • Brevete 508, 532, 538, 542, 563 • Documentare 594

COPERTA: Pavilionul României la Salonul internațional al chimiei, ediția a II-a, București, 1978

CONTENTS

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI

A Study on Naphta's Hydrocracking (90—160°C Fraction). I. Laboratory Installation, Working Conditions, Influence of Space Velocity and Temperature 501

B. BADER, R. GEORGESCU, E. ALEXIU, P. BADER, O. OPREA, GH. BONCEA

New Trends in Ethylene Polymerization at Low Pressure. I. High-Activity Supported Zieglor-Type Catalysts. 509

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU

The Activity of Ziegler-Natta Catalysts Based on $TiCl_3$ in Propylene Polymerization. I. Catalysts Based on Crystalline TCl_3. 513

D. MUNTEANU, S. TURCU

Estimation of Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition Reaction of Ethylene — Vinyl Acetate Copolymers 520

F. BADEA, F. URSEANU

Visible Absorption of Some Polycyclical Dyes Derived from 1-Aminoanthraquinone 524

I. GRECU, V. TINIŞ

Turning to Account Some Indigenous Bentonites for Pharmaceutical Purposes. I. Studying the Adsorption on Bentonites of Some Medicamentous Substances from the Benzodiazepine Class 530

E. SEGAL, R. WEISS, D. FĂTU

The Kinetics of the Thermal Decomposition of $BaCO_3$ in the Presence of ZrO_2 533

GH. PĂRLEA, A. IOVI, M. PĂRLEA

Researches on the Decomposition Process of the Phosphate Rock with Nitric Acid. I. The Influence of Some Parameters of the Process upon Global Thermic Effect 536

L. ONICIU, I. MITRACHE, E. BABEŞ-DORNEA

Determination of Some Electric Characteristics of Porous Electrodes in Combustion Piles 539

O. RADOVICI, B. POPESCU

Influence of the Chlorine Ions on the Anodic Behaviour of Tin in Alkaline Medium. I. 543

R. MIHAIL, G. VARGANCSIK

Determination of Kinetic Constants. A Simulated Experiment 548

G. NICULESCU, C. BUCUR

Separation of a Volatile Product, Intermediate of Some Parallel-Consecutive Reactions 558

R. DOBRE

Ammonium Salts Used as Volatile Corrosion Inhibitors. 564

M. V. POPA

An Electrochemical Method for Studying the Stress Corrosion Cracking 569

GH. ZUCHI, C. OPRESCU

The Spectrophotometric Determination of Cu^{2+} by Using the Monoethylic Ester of the α-Ethylamino-p-Dimethylaminobenzylphosphonic Acid 574

V. NACEA, L. MURGU

Determination of the Concentration in Blood of Hydroxizine on the Basis of its Reaction with the Cupric Chloride 577

AL. MUSCAN

The Breaking Energy as an Estimation Criterion of Safety in Operation 580

BRIEF REPORTS

V. TEODORESCU, R. POPESCU, E. GLODEANU

The Analysis of Some Alkylphenols by Thin-Layer Chromatography 586

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România

The pavilion of the S.R. of Romania at the Second International Chemistry Show, Bucharest 1978

СОДЕРЖАНИЕ

С. РАШЕЕВ, САЙЕД ЭЛЬ КАРАШИ

Изучение гидрокрекинга бензина (фракция 90—160 °С). I. Лабораторная установка, рабочие условия, влияние объемной скорости и температуры 501

Б. БАДЕР, Р. ДЖОРДЖЕСКУ, Е. АЛЕКСИУ. П. БАДЕВ, О. ОПРЯ, Г. БОНЧА

Новые тенденции в полимеризации етилдна при низких давлениях. I. Высокоактавные катализаторы типа Циглер, отложенные на суппорт 509

В. БУТУЧА, М. АНДОРИАН, К. ДЖОРДЖЕСКУ, И. ДИАКОНЕСКУ

Активность катализаторов типа Циглдр-Натта на основе $TiCl_3$ при полимерзации пропилена. I. Катализаторы на основе кристаллического $TiCl_3$ 513

Д. МУНТЯНУ, С. ТУРКУ

Вычисление кинетических параметров реакции термического разложения кополимеров этилена винилацетатом 520

Ф. БАДЯ, Ф. УРСЯНУ

Поглощение в видимой части спектра некоторых полициклических красителей -дериватов 1-аминоантрахинона 524

И. ГРЕКУ, В. ТИНИШ

Использование некоторых отечественных бентонитов в фармацевтических целях. I. Изучение адсорции некоторых лекарственных веществ из класса бензодиазепинов на бентонитах 530

Е. СЕГАЛ, Р. ВЕЙСС, Д. ФЭТУ

Кинетика термического разложения $BaCO_3$ в присутствии ZrO_2 533

Г. ПЫРЛЯ, А. ЙОВИ, М. ПЫРЛЯ

Изучение процесса разложения фосфатных пород азотной кислотой. I. Влияние некоторых параметров процесса на общий термический эффект 536

Л. ОНИЧУ, И. МИТРАКЕ, Е. БАБЕШ-ДОРНЯ

Определение некоторых электрических характеристик пористых электродов топливных элементов 539

О. РАДОВИЧ, Б. ПОПЕСКУ

Влияние ионов хлора на анодное поведение олова в щелочной среде 543

Р МИХАИЛ, Г. ВАРГАНЧИК

Определение кинетических постоянных. Симулированный эксперимент 548

Г. НИКУЛЕСКУ, К. БУКУР

Отделение летучего промежуточного продукта в некоторых паралельно-последовательных реакциях 558

В. ДОБРЕ

Амониевые соли используемые в качестве летучих ингибиторов коррозии. 564

М. В. ПОПА

Электрохимический метод изучения разъедающей коррозии под напряжением 569

Г. ЗУКИ, К. ОПРЕСКУ

Спектрофотометрическое определение Cu^{2+} с использованием моноэтилового эстера α-этиламино- р-диметиламинобензилфосфоновой кислоты 574

В. НАЧА, Л. МУРГУ

Определение содержания гидроксизина в крови на основе ее реакции с $CuCl_2$ 577

АЛ. МУСКАН

Энергия разрыва-критерий оценки надежности работы 580

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. ТЕОДОРЕСКУ, Р. ПОПЕСКУ, Е. ГЛОДЯНУ

Анализ некоторых алкиль-фенолов методом тонкопленочной хроматографии 586

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,

ОБЛОЖКА: Павильон Р.С. Румынии у 2-ого Международного Химического Салона. Бухарест. 1978

INHALT

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
Untersuchung der Hydrokrackung des Benzins (Fraktion 90–160 °C). I. Laboranlage, Arbeitsbedingungen, Einfluss der Umfanggeschwindigkeit und der Temperatur 501

B. BADER, R. GEORGESCU, E. ALEXIU, P. BADER, O. OPREA, GH. BONCEA
Neue Tendenzen in der Polymerisation des Niederdruckäthylens· I. Hochwirksame, auf Träger abgesetzte Katalysatoren Typ Ziegler. 509

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU
Aktivität der Ziegler-Natta-Katalysatoren auf $TiCl_3$-Basis in der Polymerisation des Propylens. I. Katalysatoren auf Basis kristallinischen $TiCl_3$ 513

D. MUNTEANU, S. TURCU
Berechnung der kinetischen Parameter der thermischen Zersetzungsreaktion der Äthylenmischpolymere mit Vinylazetat 520

F. BADEA, F. URSEANU
Absorbtion im sichtbaren Bereich einiger polyzyklischen Farbstoffe, Derivate der 1-Aminanthrakinone 524

I. GRECU, V. TINIŞ
Verwertung einiger einheimischen Bentonite für pharmazeutische Zwecke. I. Absorbtionsuntersuchung einiger Arzneimittel aus der Gruppe Benzodiazepine auf Bentonite 530

E. SEGAL, R. WEISS, D. FĂTU
Kinetik der Wärmezersetzung des $BaCO_3$ im Gegenwart vom ZrO_2 533

GH. PÂRLEA, A. IOVI, M. PÂRLEA
Untersuchung der Zersetzungsprozesse der Phosphatgesteine mittels Salpetersäure. I. Einfluss gewisser Parameter des Prozesses auf die gesamte Wärmewirkung 536

L. ONICIU, I. MITRACHE, E. BABEŞ-DORNEA
Bestimmung einiger elektrischen Kenndaten der porösen Elektroden aus Brennzellen 539

O. RADOVICI, B. POPESCU
Einfluss der Chlorionen auf das anodischen Verhalten des Zinns in basischem Medium. I 543

R. MIHAIL, G. VARGANCSIK
Bestimmung der kinetisken Konstanten. Ein simmuliertes Experiment 548

G. NICULESCU, C. BUCUR
Abtrennung eines flüchtigen Stoffes, Zwischenprodukt einiger parallel-aufeinanderfolgenden Reaktionen 558

R. DOBRE
Als flüchtige Korrosionsinhibitoren verwendete Ammoniumsalze 564

M. V. POPA
Elektrochemisches Verfahren zur Untersuchung der rissbildenden Korrosion unter Spannung 569

GH. ZUCHI, C. OPRESCU
Spektrophotometrische Bestimmung des Cu^{2+} mittels Monoäthylesther der α-Äthylamino-p-dimethylaminobenzylphosphonsäure 574

V. NACEA, L. MURGU
Bestimmung der Hydroxizinkonzentration im Blut auf grund seiner Reaktion mit Kaupferchlorid 577

AL. MUSCAN
Bruchenergie, Bewertungskriterium der Betriebssicherheit 580

KURZNACHRICHTEN

V. TEODORESCU, R. POPESCU, E. GLODEANU
Analyse einiger Alkylphenole durch Dünnschichtchromatographie 586

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELSEITE: Pavilion der S.R. Rumänien beim 2-ten internationalen Chemiesalon, Bukarest 1978

SOMMAIRE

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
Etude sur l'hydrocraquage de l'essence (fraction 90–160°C). I. Installation de laboratoire, conditions de travail, influence de la vitesse volumaire et de la température 501

B. BADER, R. GEORGESCU, E. ALEXIU, P. BADER, O. OPREA GH. BONCEA
Tendances nouvelles dans la polymérisation de l'éthylène de basse pression. I. Catalyseurs du type Ziegler à haute activité déposés sur support 509

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU
L'activité des catalyseurs Ziegler-Natta à base de $TiCl_3$. I. Catalyseurs à base de $TiCl_3$ cristallinite 513

D. MUNTEANU, S. TURCU
Le calcul des paramètres cinétiques de la réaction de décomposition thermique des copolymères de l'éthylène avec l'acétate de vinyl 520

F. BADEA, F. URSEANU
L'absorption en visible de certains colorants polycycliques dérivés de la 1-aminoanthraquinone 524

I. GRECU, V. TINIŞ
La valorisation de certaines bentonites indigènes à des fins pharmaceutiques. I. Etude de l'adsorption sur bentonites de certaines substances médicamenteuses de la classes des benzodiazépines 530

E. SEGAL, R. WEISS, D. FĂTU
La cinétique de la décomposition thermique du $BaCO_3$ en présence du ZrO_2 533

GH. PÂRLEA, A. IOVI, M. PÂRLEA
Etudes sur le processus de décomposition des roches phosphatiques avec de l'acide azotique. I. L'influence de certains paramètres du processus sur l'effet thermique global 536

L. ONICIU, I. MITRACHE, E. BABEŞ-DORNEA
La détermination de certaines caractéristiques électriques des électrodes poreux des piles de combustion 539

O. RADOVICI, B. POPESCU
L'influence des ions de chlore sur le comportement anodique de l'étain en milieu alcalin 543

R. MIHAIL, G. VARGANCSIK
Détermination des constantes cinétiques. Une expérience simulée. 548

G. NICULESCU, C. BUCUR
La séparation d'un produit volatile, intermédiaire de certaines réactions parallèlement consécutives 558

R. DOBRE
Sels d'ammonium utilisés comme inhibiteurs volatiles de corrosion 564

M. V. POPA
Méthode électrochimique pour l'étude de la corrosion fissurante sous tension 569

GH. ZUCHI, C. OPRESCU
Détermination spectrophotométrique du Cu^{2+} en utilisant l'ester monoéthylique de l'acide α-éthylamino-p-diméthylaminobenzylphosphonique 574

V. NACEA, L. MURGU
Détermination des concentrations dans le sang de l'hydroxyzine sur la base de sa réaction avec le chlorure cuprique 577

AL. MUSCAN
L'énergie de rupture en tant que critère d'appréciation de la sécurité dans le fonctionnement 580

BREVES COMMUNICATIONS

V. TEODORESCU, R. POPESCU, E. GLODEANU
L'analyse de certains alkylphénols par chromatographie en couche mince 586

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P 2010, România

LA COUVERTURE: Le pavillon de la R.S. de Roumanie au deuxiéme Salon International de la Chimie, Bucarest, 1978

Vizita tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu la Institutul de chimie de pe lîngă Academia de științe a Chinei

Vizita oficială de prietenie întreprinsă de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, în fruntea unei delegații de partid și de stat, în Republica Populară Chineză, la invitația tovarășului Hua Kuo-fen, președintele C.C. al P.C. Chinez, premierul Consiliului de Stat al R. P. Chineze, a prilejuit manifestări care au evidențiat tradiționalele relații de prietenie trainică, de colaborare rodnică și multilaterală între România și R. P. Chineză.

În ziua de 16 mai a.c., tovarășa Elena Ceaușescu a vizitat Institutul de chimie de pe lîngă Academia de științe a Chinei. Pe parcursul vizitei a fost însoțită de Kan Ke-cin, membru al Comitetului Central al Partidului Comunist Chinez, vicepreședintă a Federației Naționale a Femeilor.

A luat parte tovarășul Dumitru Popescu, membru al Comitetului Politic Executiv, secretar al C.C. al P.C.R.

La sosirea la institut, tovarășa Elena Ceaușescu a fost întîmpinată de Li Cean, vicepreședinte al Academiei de științe a Chinei, prof. Li Ta-kan, directorul institutului, Cen Gen, director adjunct, Cen Kuo, secretar adjunct de partid, de profesori și cercetători, lucrători din diferite secții și laboratoare.

Directorul institutului a adresat tovarășei Elena Ceaușescu calde urări de bun venit, exprimînd satisfacția și onoarea de a primi vizita înaltului sol al poporului român, remarcabil om de știință, a cărei activitate este bine cunoscută și apreciată în China.

În continuare, prof. Li Ta-kan a prezentat obiectivele și temele de cercetare ale institutului pe care-l conduce.

Vizitînd apoi mai multe secții și laboratoare, tovarășa Elena Ceaușescu s-a interesat îndeaproape de programele științifice și rezultatele obținute într-o serie de domenii ce privesc activitatea institutului: chimia minerală și analitică, chimia organică și macromoleculară.

Dînd o înaltă apreciere preocupării membrilor acestui colectiv de a contribui, prin munca ce o desfășoară, la rezolvarea unor probleme în strînsă legătură cu producția, tovarășa Elena Ceaușescu a adresat felicitări și urări de noi succese tuturor lucrătorilor institutului.

Întreținîndu-se cordial cu gazdele, tovarășa Elena Ceaușescu a mulțumit pentru primirea deosebit de călduroasă, pe care a apreciat-o ca o expresie a prețuirii de care se bucură poporul român în China, țară prietenă. Cu prilejul vizitei, tovarășa Elena Ceaușescu a împărtășit, de asemenea, unele din preocupările actuale ale științei românești în domeniul chimiei.

Tovarășa Elena Ceaușescu a reliefat contribuția pe care oamenii de știință, intelectualii din cele două țări o pot aduce la dezvoltarea relațiilor de prietenie și solidaritate între partidele și popoarele noastre. S-a căzut de acord asupra necesității de a se găsi noi căi de conlucrare în domeniul științei, ca o afirmare a dorinței țărilor noastre de a întări colaborarea dintre ele, în interesul ambelor popoare, al îmbogățirii patrimoniului universal de cunoștințe.

* * *

SERGIU D. RAȘEEV
SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90—160° C)

Instalația de laborator, condițiile de lucru, influența vitezei volumare și a temperaturii

D.C 665.621 : 665.634

Studies on the scientific, technological and economic sides of naphtas hydrocracking were carried out in order to obtain primary materials for petrochemicals, LPG, light gasoline with high octane number and feed for catalytic reforming. A laboratory micropilot plant with an integral reactor, naphta of 90 — 160°C and WO_3-NiO/Al_2O_3-SiO_2 as catalyst were used to this end. Some information is also given concerning the apparatus used, the physical and structural properties of the catalyst, the properties of feed and the methods applied for the analysis of the hydrocracking products. The paper also contains a study on the effect of both space velocity and temperature on this process at different conditions aiming at determining optimum operation conditions.

Hidrocracarea a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimii ani, dobîndind un loc permanent și important în schemele moderne de rafinare a țițeiului, datorită avantajelor economice [1—6].

Hidrocracarea este realizată în mod extensiv în cadrul schemelor industriale de prelucrare a petrolului, pentru a produce benzine de calitate superioară [7—8], combustibil de reactor [9—13], combustibil Diesel cu congelare scăzută [14—15], lubrifianți de calitate [16—17] și gaze petroliere lichefiate, LPG [9, 18—19]. În prezent, materiile prime utilizate industrial variază de la benzine ușoare pînă la reziduuri, incluzînd benzine primare și cracate, precum și produse de recirculare și motorine, care adesea au un conținut ridicat de hidrocarburi aromatice policiclice și de compuși organici cu sulf și azot [20—27].

Este evident că randamentele mari de produse lichide, calitatea acestora, cît și flexibilitatea procesului în privința materiilor prime și a produselor obținute au contribuit la succesul hidrocracării. Acest proces realizează cea mai economică echilibrare între cerere și ofertă în industria de petrol. Flexibilitatea lui poate fi atribuită elaborării unor familii specifice de catalizatori, proiectării unor scheme de prelucrare care permit acestor catalizatori să funcționeze în mod eficient și unor legături între hidrocracare și alte procese de prelucrare [4, 9—11].

O dezvoltare interesantă este utilizarea extensivă a hidrocracării pentru producerea de LPG și de benzină, prin prelucrarea de benzine primare [9—10, 18—19]. Importanța acestei variante constă în faptul că există un deficit de propan și butan în multe zone de pe glob, care nu au acces la gaze de sondă. Gazele lichefiate au o foarte mare importanță pentru asigurarea consumului de combustibili casnici, în industria petrochimică, cît și prin utilizarea lor ca solvenți. Benzina rezultată din acest proces este de calitate bună, puritate avansată, cu bună susceptibilitate și o cifră octanică ridicată. Ea are un conținut ridicat de hidrocarburi naftenice, ceea ce face ca reformarea ei catalitică să dea rezultate deosebit de bune.

Avînd în vedere interesul pe care îl prezintă procesul de hidrocracare a benzinei, în cadrul acestui articol autorii își propun să elucideze pe cît posibil unele probleme încă insuficient clarificate în lucrările publicate [27—38] și anume:

— aspectele teoretice privind hidrocracarea hidrocarburilor din domeniul benzinei, pe catalizator bifuncțional de tip: $Ni—W/Al_2O_3—SiO_2$;

— studiul influenței parametrilor tehnologici asupra unor reacții care au loc la hidrocracarea benzinei;

— determinarea condițiilor optime de lucru pentru obținerea unor producții maxime de: LPG, fracțiune $C_5—C_6$ cu cifră octanică ridicată, sau C_{7+}, materie primă pentru reformare catalitică;

— cunoașterea mecanismului și a cineticii procesului, inclusiv a influenței fenomenelor de transfer de masă.

Partea experimentală

Pentru efectuarea studiului a fost concepută și realizată o instalație micropilot de laborator în sistem dinamic, care permitea reproducerea parametrilor tehnologici ai procesului industrial (fig. 1).

A fost utilizat un reactor integral cu circulație descendentă calculat pentru 130 at și 600°C, prevăzut la partea superioară cu o zonă de preîncălzire și sisteme de măsurare a temperaturii la intrarea și la ieșirea din zona de reacție. Reactorul era introdus într-un bloc de bronz încălzit electric, ceea ce asigura o diferență de temperatură de maximum ±2°C între intrarea și ieșirea din zona de reacție. Pentru vaporizarea materiei prime și omogenizarea amestecului de reacție s-a prevăzut un preîncălzitor înainte de intrarea în reactor. Pentru determinarea debitelor de

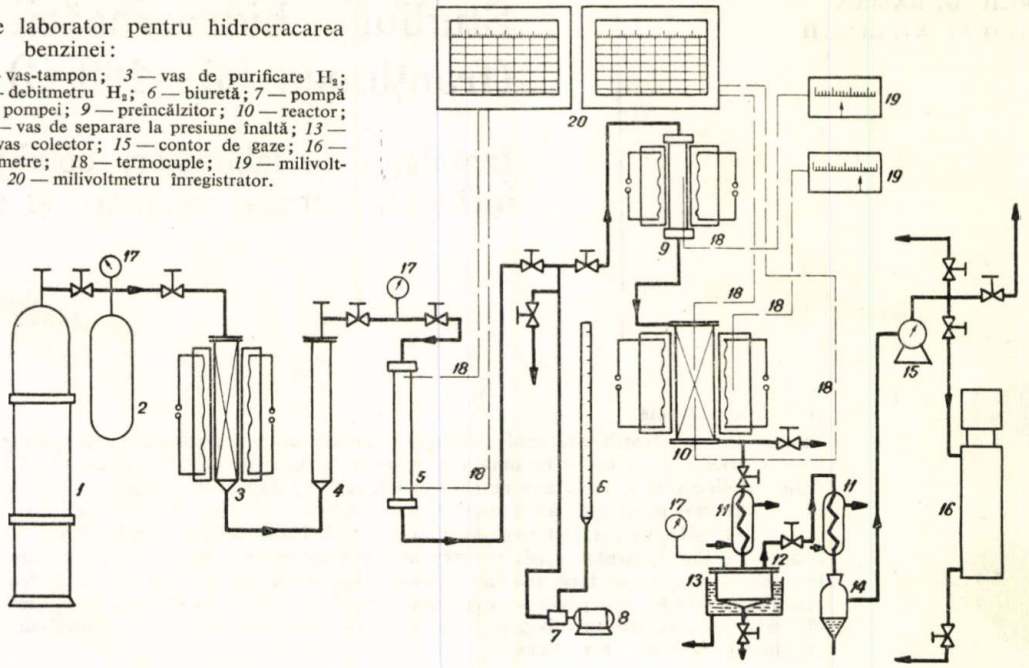


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru hidrocracarea benzinei:

1 — butelie de H_2; *2* — vas-tampon; *3* — vas de purificare H_2; *4* — vas de uscare; *5* — debitmetru H_2; *6* — biuretă; *7* — pompă dozatoare; *8* — motorul pompei; *9* — preîncălzitor; *10* — reactor; *11* — condensatoare; *12* — vas de separare la presiune înaltă; *13* — manta de răcire; *14* — vas colector; *15* — contor de gaze; *16* — gazometru; *17* — manometre; *18* — termocuple; *19* — milivoltmetru regulator; *20* — milivoltmetru înregistrator.

hidrogen s-a realizat un debitmetru termodiferenţial, care măsura cantitatea de căldură transportată de fluxul de hidrogen între două puncte a căror diferenţă de temperatură era măsurată cu un termocuplu termodiferenţial. Debitmetrul etalonat în prealabil asigura o precizie de 2—5 cm^3/min şi o reacţie de răspuns foarte rapidă. Alimentarea cu materie primă s-a făcut cu o pompă de dozaj cu plunger. Sistemul de separare era format din refrigerent, separator de înaltă presiune şi separator de joasă presiune.

S-a utilizat o benzină primară provenită din ţiţeiuri egiptene din Sahara de vest, ale cărei caracteristici principale sînt redate în tabelul 1, iar analiza cromatografică în tabelul 2.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE BENZINEI UTILIZATE

Densitatea, d_4^{20}	0,7397
Sulf total, % gr.	0,02
Aciditate totală, mg KOH/100 ml	1,3
Azot bazic, p.p.m.	sub 1,00
Masa moleculară	117,00
Cifra octanică (F_2)	44,20
Distilare STAS	
Iniţială, °C	90,00
50%, °C	126,00
Finală, °C	160,00/98,5%
Analiza PONA completată cu site moleculare	
Izoparafine, % gr.	25,00
n-Parafine, % gr.	42,00
Naftene, % gr.	20,00
Aromatice, % gr.	13,00

S-a utilizat hidrogen electrolitic de 99,2% purificat de urme de oxigen prin trecerea, la 150—170°C, printr-un reactor conţinînd catalizatorul BASF R3-11 (BTS). Apa provenită din reacţie, cît şi cea preexistentă au fost reţinute într-un sistem de trape de uscare, umplute cu silicagel, respectiv cu site moleculare de 4 Å. Nivelul de umiditate era controlat cu ajutorul unui aparat Hygromite-Beckman cu celulă electrolitică.

Tabelul 2

ANALIZA CROMATOGRAFICĂ A MATERIEI PRIME, % gr.

Izopentan	0,20
n-Pentan	0,40
Ciclopentan	—
2-Metilpentan	1,70
3-Metilpentan	1,25
n-Hexan	3,50
Metilciclopentan	2,65
Benzen	1,10
Ciclohexan + izohexani	16,50
n-Heptan	10,00
Metilciclohexan	8,20
Izooctani	7,20
n-Octani	8,15
Toluen	4,25
Etilbenzen	1,60
p + *m*-xilen	2,05
o-Xilen	0,55
Hidrocarburi C_{9+}	30,70

S-a folosit un catalizator utilizat industrial pe scară largă pentru hidrocracarea motorinelor, ale cărui caracteristici sînt date în tabelul 3.

Catalizatorul a fost activat prin reducere în mediu de hidrogen la 200—230°C timp de 3 ore, apoi la 430—450°C timp de 4 ore, utilizînd un debit constant de hidrogen de 0,02 $l/min \cdot g_{cat}$.

Analiza cromatografică a amestecului de gaze a fost efectuată pentru toate experimentările pe o coloană cu alumină cu d_i = 4 mm şi lungimea de 4 m, cu un cromatograf Carlo Erba, model G, cu detector cu ionizare în flacără şi programare de temperatură.

Tabelul 3

ROPRIETĂȚILE FIZICO-STRUCTURALE ALE CATALIZATORULUI UTILIZAT

Tipul catalizatorului	$Ni\text{-}W/Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3$
Compoziția chimică, % gr.	
SiO_2	26,18
Al_2O_3	26,88
WO_3	24,38
NiO	8,64
Fe_2O_3	0,235
Umiditate	10,30
Pierderi la calcinare	3,74
Caracteristici texturale	
Suprafața specifică, m^2/g	210
V_p (0—300Å), cm^3/g	0,26
V_p (300—7500 Å), cm^3/g	0,022
Raza medie, Å	27
Distribuția porilor, %	
0—25 Å	77,50
25—50 Å	2,90
50—100 Å	1,31
100—300 Å	4,57
300—1000 Å	10,66
10^3 —10^4 Å	2,55
10^4 —$75 \cdot 10^4$ Å	0,51
Densitatea reală, g/cm^3	3,17
Densitatea aparentă, g/cm^3	1,67

Pentru analiza fracțiunii lichide s-au efectuat încercări preliminare utilizînd trei tipuri de fază staționară: a) dietilenglicol adipat + 1,5% H_3PO_4, b) 1,2,3-tri(2-ciano-etoxi) propan și c) dietilenglicol succinat. S-a ales în final prima coloană, care asigura o separare mai bună. Pe aceeași coloană s-a efectuat și analiza materiei prime (tabelul 2).

Calculul cromatogramelor s-a efectuat folosind un calculator electronic Felix 32K și un program scris în limbajul Fortran IV.

Modul de lucru

Deoarece în hidrocracare alegerea parametrilor tehnologici are o importanță deosebită pentru obținerea unor conversii și selectivități ridicate, influența acestor parametri a fost studiată sistematic modificînd unul singur, cu menținerea constantă a celorlalți. Limitele de variație au fost astfel alese încît să cuprindă în interiorul domeniului studiat condițiile corespunzătoare realizării industriale a procesului. Viteza volumară a fost variată în limite mult mai largi pentru a permite tratări cinetice.

În mod concret experiențele au fost efectuate la temperaturi de 380, 420 și 450°C, la presiuni de 60 și 80 at și la rapoarte molare hidrogen/alimentare 5 și 10, variindu-se viteza volumară în limitele 1—7,5 g/g_{cat} h.

În cadrul cercetărilor preliminare a fost verificată măsura în care au loc reacții necatalitice, în condițiile de experimentare cele mai severe, folosind alimentarea cu materie primă și hidrogen a reactorului gol. La viteze de volum foarte mici, de 0,8—3 h^{-1}, și la temperaturi ridicate, 480—520°C, conversiile obținute au dus la concluzia că reacțiile termice sau efectele catalitice ale pereților reactorului pot fi neglijate.

Pentru exactitatea rezultatelor, a fost stabilită, efectuînd experimentări la diverse viteze volumare, revenind la viteza volumară inițială și urmărind variația conversiilor obținute, durata de 10 ore de funcționare a catalizatorului fără înlocuire, respectată în tot cursul cercetărilor.

Rezultate și discuții

1. *Influența vitezei volumare*

În figurile 2÷16 este redată variația compoziției produselor de reacție în funcție de inversul vitezei volumare (1/WHSV), exprimată în grame alimentare pe gram catalizator și oră pentru diferite condiții.

Se observă că scăderea vitezei volumare, adică creșterea timpului de contact, determină creșterea atît a conversiei globale în hidrocarburi ușoare C_1—C_5, cît și a conversiei în LPG ($C_3 + C_4$). Influența vitezei volumare asupra conversiei se accentuează sensibil cu creșterea temperaturii. Pentru aceeași creștere a timpului de contact, creșterea cea mai pronunțată o au hidrocarburile inferioare C_1—C_3, ca urmare a măririi vitezei reacțiilor de cracare (a parafinelor), de hidrogenoliză a ciclurilor naftenice și de dezalchilare, mult mai pronunțate decît viteza reacțiilor de izomerizare.

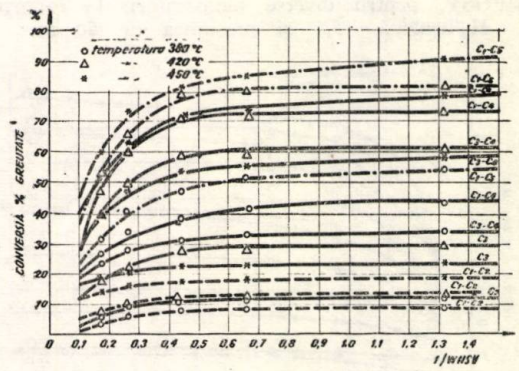


Fig. 2. Variația conversiei în C_1—C_5 în funcție de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 și presiunea de 60 at.

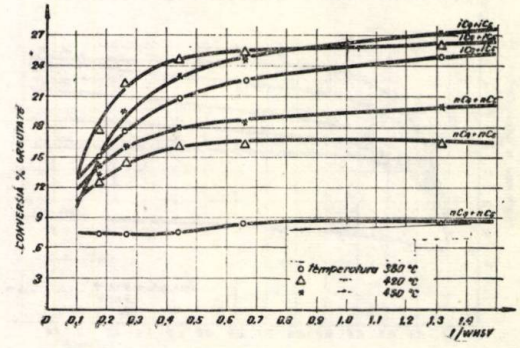


Fig. 3. Variația conversiei în C_4—C_5 în funcție de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 și presiunea de 60 at.

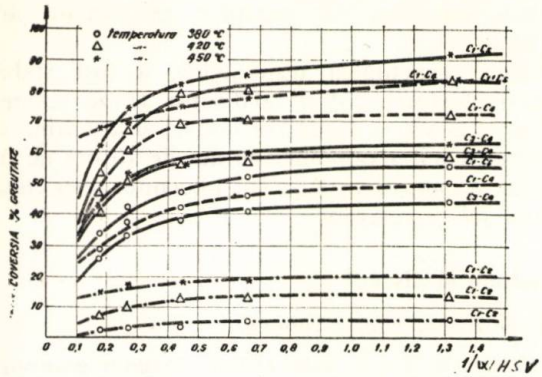


Fig. 4. Variaţia conversiei în C_1—C_5 în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi presiunea de 60 at.

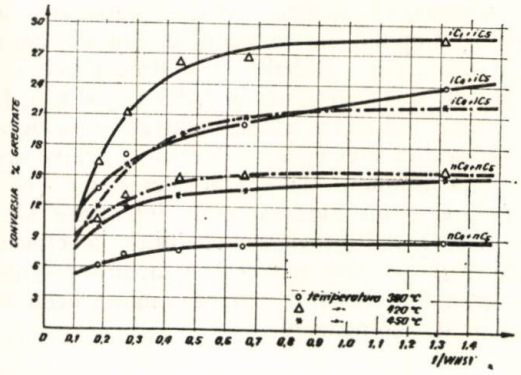


Fig. 5. Variaţia conversiei în C_4—C_5, în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi presiunea de 60 at.

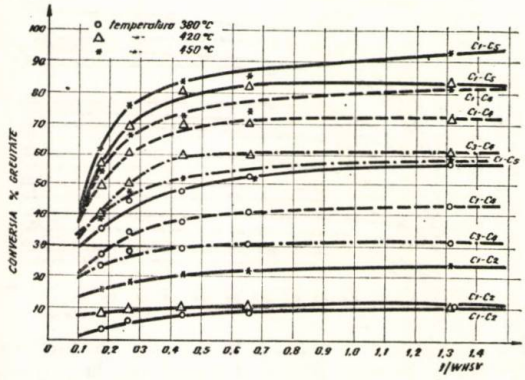


Fig. 6. Variaţia conversiei în C_1—C_5 în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 şi la presiunea de 80 at.

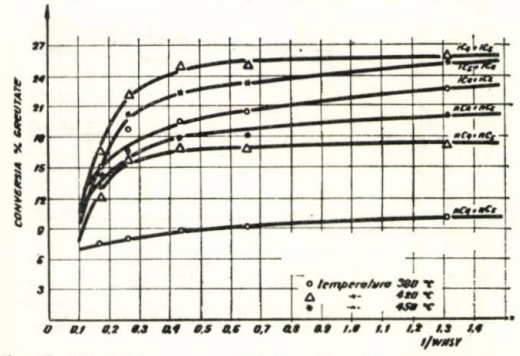


Fig. 7. Variaţia conversiei în C_4—C_5 în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 şi la presiunea de 80 at.

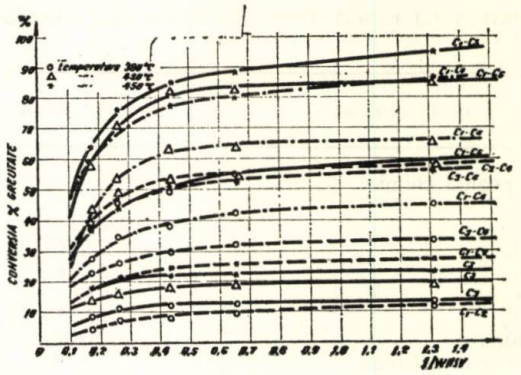


Fig. 8. Variaţia conversiei în C_1—C_5 în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi la presiunea de 80 at.

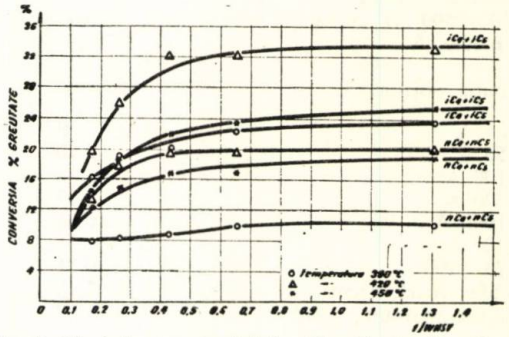


Fig. 9. Variaţia conversiei în C_4—C_5 în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi la presiunea de 80 at.

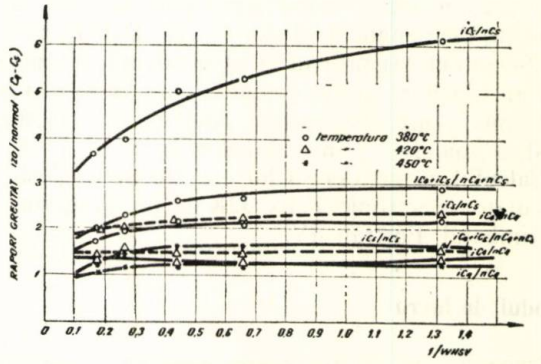


Fig. 10. Variaţia gradului de izomerizare în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 şi la presiunea de 60 at.

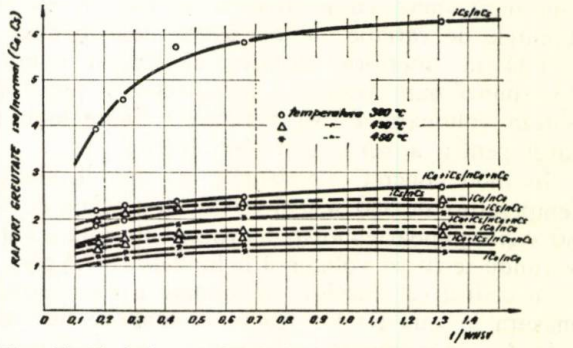


Fig. 11. Variaţia gradului de izomerizare în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi la presiunea de 60 at.

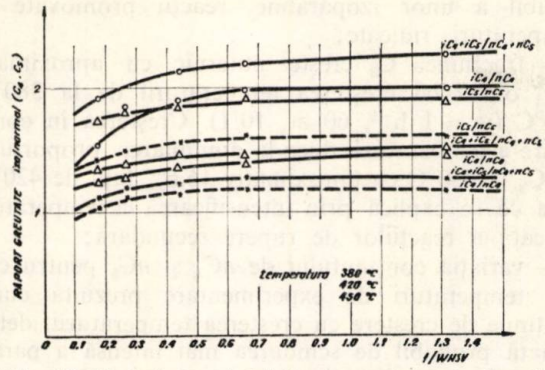


Fig. 12. Variaţia gradului de izomerizare în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 şi la presiunea de 80 at.

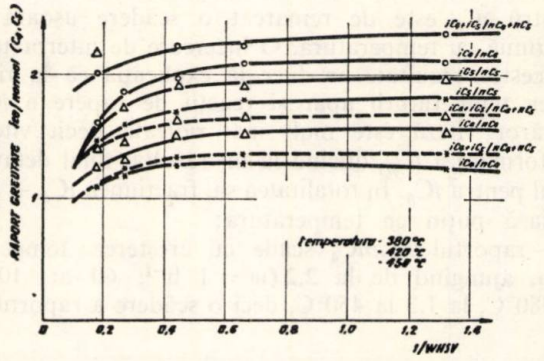


Fig. 13. Variaţia gradului de izomerizare în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 5/1 şi la presiunea de 80 at.

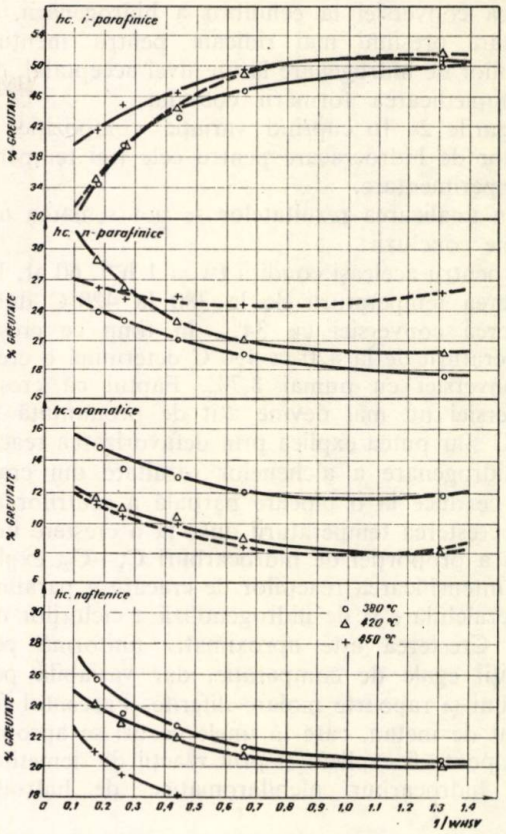


Fig. 14. Variaţia compoziţiei produsului lichid C_{6+}, pe clase de hidrocarburi, în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = = 10/1 şi la presiunea de 60 at.

Conversia în metan este mai puternic influenţată de variaţia timpului de contact decît conversia în gaze C_2—C_4, ceea ce s-ar explica prin faptul că metanul provine în general şi din reacţii de demetilare şi de cracare avansată, a căror viteză este sensibil influenţată de timpul de contact.

Rapoartele iC_4/nC_4 şi iC_5/nC_5 cresc cu creşterea timpului de contact.

În ceea ce priveşte influenţa timpului de contact asupra compoziţiei produsului lichid obţinut se pot menţiona următoarele:

— creşterea sensibilă a concentraţiei izoparafinelor cu creşterea timpului de contact. În condiţii de temperatură, presiune şi raport molar constante, creşterea timpului de contact duce la creşterea raportului izoalcan/*n*-alcan. La viteze mari de volum se poate presupune că formarea de izoparafine ar avea loc numai prin izomerizarea parafinelor din materia primă, formarea izoparafinelor din produsul de reacţie fiind foarte puţin probabilă la un timp scurt de contact;

— transformarea *n*-parafinelor este evidentă, curba de scădere fiind aproximativ constantă, cu o uşoară accentuare la timpi mari de contact, datorită intensificării reacţiilor de cracare secundară. Aplatizarea curbelor la timpi scurţi de contact se explică prin faptul că în aceste condiţii formarea de *n*-parafine prin scindarea şi ruperea de catene este mult diminuată, astfel încît la un timp de contact la care conversia devine nesemnificativă, nu mai au loc modificări care să ducă la formarea de *n*-parafine;

— creşterea timpului de contact duce la scăderea uşoară dar permanentă a concentraţiei naftenelor, scădere considerată o consecinţă a accentuării reacţiilor de deciclizare şi de scindare. Deşi global hidrocarburile naftenice scad cu creşterea timpului de contact, luînd în considerare componenţii individuali identificaţi prin analiză cromatografică, ca: ciclopentan, metilciclopentan, metilciclohexan, aceştia prezintă o variaţie divergentă cu timpul de contact, în aceleaşi condiţii de temperatură, presiune şi raport molar. Privind compoziţia în ansamblu, pentru C_6^+ variaţia naftenelor cu timpul de contact este totuşi relativ mică;

— hidrocarburile aromatice scad cu creşterea timpului de contact, explicabil prin accentuarea reacţiilor de hidrogenare.

2. *Influenţa temperaturii*

Temperatura este o variabilă importantă a procesului de hidrocracare, în sensul că ea poate determina creşterea vitezelor de cracare catalizate de suport. Studiul cantitativ al influenţei temperaturii asupra procesului de hidrocracare a benzinei prezintă un mare interes practic, deoarece creşterea temperaturii oferă posibilitatea măririi vitezei volumare în condiţiile păstrării unei conversii constante şi, deci, a reducerii dimensiunilor reactoarelor.

Creşterea temperaturii este limitată însă de diminuarea conversiei la echilibru a hidrogenării, fiind necesare presiuni mai ridicate pentru menţinerea reacţiilor de hidrogenare la un nivel acceptabil, dictat de împiedicarea formării cocsului.

Figurile 2—16 cuprind variaţia compoziţiei produselor de hidrocracare pentru cele trei temperaturi de experimentare.

Din analizarea rezultatelor se pot remarca următoarele concluzii:

— pentru aceleaşi condiţii (w = 1 h^{-1}, 60 at, 10/1), creşterea temperaturii de la 380 la 420°C duce la creşterea conversiei cu 34%, în timp ce creşterea temperaturii de la 420 la 450°C determină o creştere a conversiei cu numai 8,7%. Faptul că creşterea conversiei nu mai devine atît de pronunţată peste 420°C s-ar putea explica prin defavorizarea reacţiilor de hidrogenare a alchenelor rezultate din cracare, ceea ce duce la o blocare parţială a centrilor acizi;

— creşterea temperaturii duce la o creştere importantă a proporţiei de hidrocarburi C_1—C_2, explicată prin intensificarea reacţiilor de cracare a parafinelor, de dezalchilare şi de hidrogenoliză a ciclurilor naftenice. Creşterea este aproximativ uniformă pentru condiţii egale de comparaţie, dar variabilă pentru presiuni şi rapoarte molare diferite. Procentul foarte ridicat de metan, care în unele cazuri se apropie de 20%, poate fi explicat şi prin reacţii de demetilare a unor hidrocarburi alchilaromatice, de hidrodezalchilare a metilciclopentanului, metilciclohexanului şi posibil a unor izoparafine, reacţii promovate de temperaturi ridicate;

— fracţiunea C_3 creşte puternic cu aproximativ 58% odată cu creşterea temperaturii de la 380 la 420°C (w = 1 h^{-1}, 60 at, 10/1). Creşterea în continuare a temperaturii duce la diminuarea proporţiilor de C_3 la 450°C cu aproximativ 16,6% faţă de 420°C, ceea ce se explică prin intensificarea la temperatură ridicată a reacţiilor de rupere secundară;

— variaţia conţinutului de nC_4 şi nC_5 pentru cele trei temperaturi de experimentare prezintă curbe continue de creştere cu creşterea temperaturii, determinată probabil de scindarea mai intensă a parafinelor din materia primă cu creşterea temperaturii;

— conţinutul de hidrocarburi izoparafinice este descris de curbele din figurile 2—12. Se observă o creştere lentă, continuă, cu temperatura pentru iC_4. Pentru iC_5 este de remarcat o scădere uşoară şi continuă cu temperatura. O încercare de interpretare a acestor rezultate ar duce la explicaţia că la ridicarea temperaturii apar şi reacţii de rupere a iC_5, a căror viteză este mult mai ridicată decît viteza de formare a iC_5, ducînd la un rezultat final defavorabil pentru iC_5. În totalitatea sa, fracţiunea $iC_4 + iC_5$ variază puţin cu temperatura;

— raportul iC_4/nC_4 scade cu creşterea temperaturii, ajungînd de la 2,2 (w = 1 h^{-1}, 60 at, 10/1) la 380°C, la 1,3 la 450°C, deci o scădere a raportului

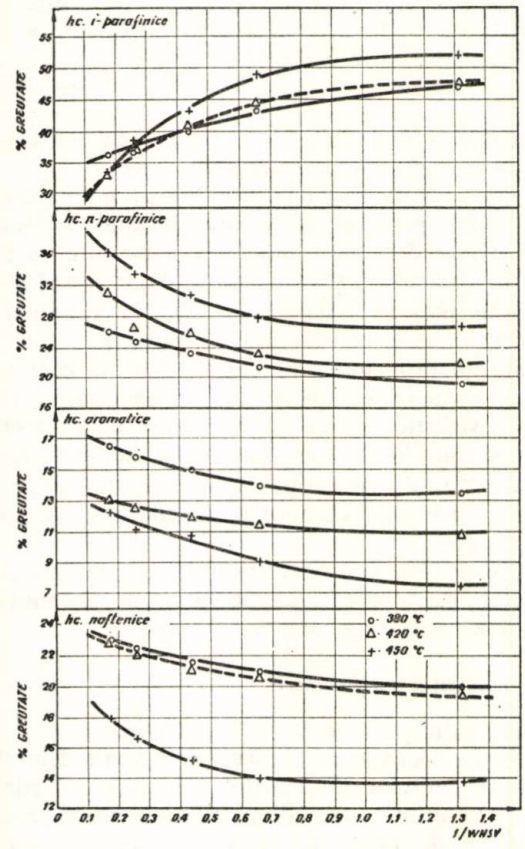


Fig. 15. Variaţia compoziţiei produsului lichid C_{6+}, pe clase de hidrocarburi, în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = = 5/1 şi la presiunea de 60 at.

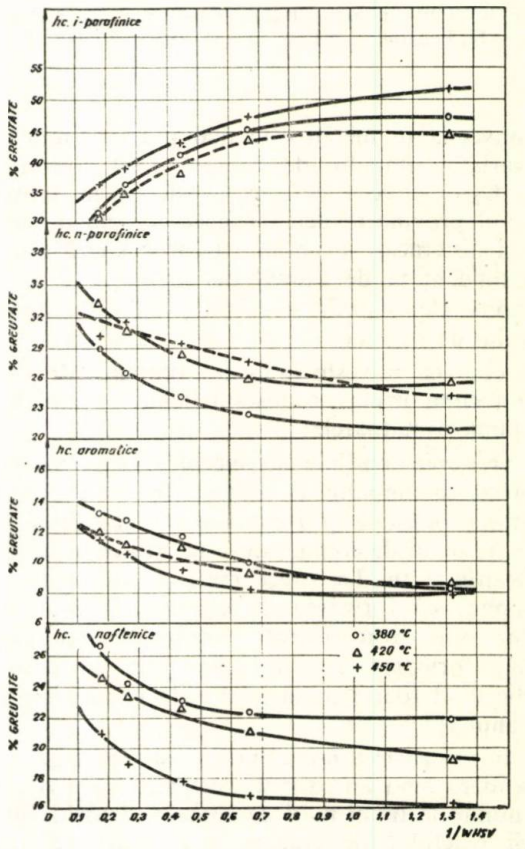


Fig. 16. Variaţia compoziţiei produsului lichid C_{6+}, pe clase de hidrocarburi, în funcţie de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = = 10/1 şi la presiunea de 80 at.

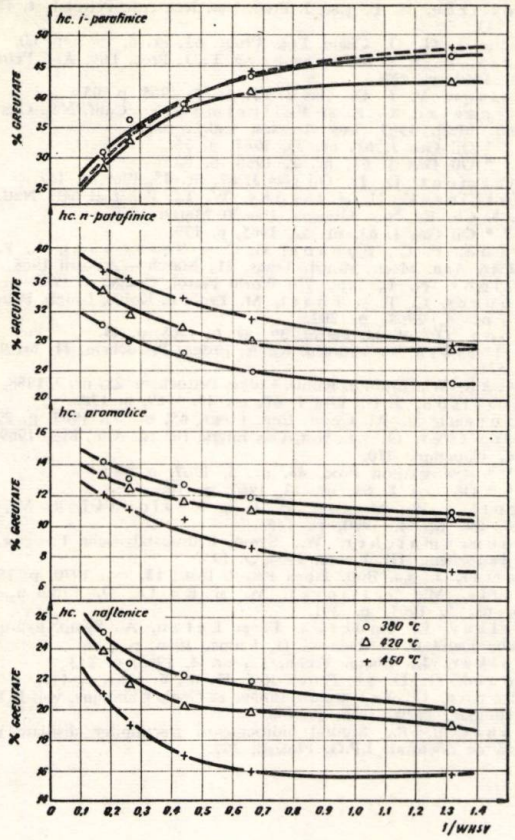


Fig. 17. Variația compoziției produsului lichid C_{6+}, pe clase de hidrocarburi, în funcție de 1/WHSV, pentru diverse temperaturi la raportul H_2/benzină = = 5/1 și la presiunea de 80 at.

cu 42%. Scăderea acestui raport își are explicația în variația diferită cu temperatura a celor două viteze de reacție, cea de formare a iC_4 și cea de formare a nC_4;

— variația raportului iC_5/nC_5 cunoaște aceeași variație cu temperatura ca și raportul iC_4/nC_4. Scăderea acestui raport este mai pronunțată, fiind de aproximativ 69% pentru creșterea temperaturii de la 380°C ($w = 1$ h^{-1}, 60 at, 10/1) la 420°C;

— în ceea ce privește proporția de LPG (C_3—C_4) este de remarcat o creștere sensibilă a acestora cu creșterea temperaturii. Astfel, la ridicarea cu 40°C a temperaturii proporția crește cu 42%.

Influența temperaturii asupra produsului lichid C_{6+} reprezintă cumulul influențelor asupra diferitelor etape și reacții de transformare a claselor de hidrocarburi. Din reprezentările grafice (fig. 13—16), se pot trage următoarele concluzii:

— hidrocarburile izoparafinice cresc cu creșterea temperaturii de la 380 la 450°C (pentru viteza volumară de 1 h^{-1}, 60 at și raport molar 5, creșterea este de 52%);

— cu creșterea temperaturii hidrocarburile *n*-parafinice prezintă curbe de creștere diferite, curba caracteristică temperaturii de 450°C avînd o altă alură decît celelalte curbe.

Ca efect global creșterea temperaturii duce la creșterea concentrației parafinelor în produsul lichid.

Gradul de aromatizare al benzinelor de hidrocracare este cu atît mai scăzut cu cît temperatura de hidrocracare este mai ridicată.

Hidrocarburile naftenice scad cu creșterea temperaturii, datorită, în primul rînd, intensificării reacțiilor de rupere și de desfacere a ciclului. Prin creșterea temperaturii de la 380 la 450°C (60 at $w = 1$ h^{-1}, 5/1), hidrocarburile naftenice suferă o scădere de aproximativ 32%.

Gradul de izomerizare scade în general cu creșterea temperaturii, ceea ce denotă că la temperaturi ridicate cracarea în *n*-parafine cu masă moleculară mai mică este mai intensă decît hidrocracarea cu formare de izomeri.

Variația C.O.R. a fracțiunii C_5—C_6 din produsul lichid C_{5+} pentru diferite temperaturi de regim este prezentată în figurile 17 și 18.

Concluzii

Experimentările au fost efectuate în vederea formulării unor concluzii privind influența parametrilor tehnologici asupra hidrocracării benzinei și obținerii unor conversii maxime în LPG; compoziția produsului de reacție; determinarea regimului tehnologic global de recomandat. Modificările structurale ale produselor de reacție scot în evidență următoarele:

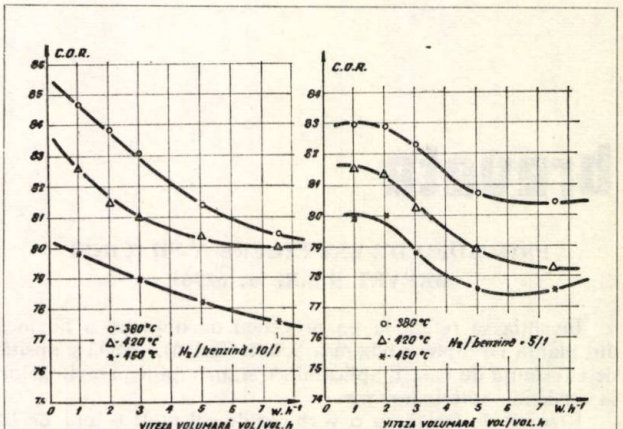


Fig. 18. Variația C.O.R. a fracțiunii lichide C_5—C_6, în funcție de viteza volumară, pentru diverse temperaturi, la raportul H_2/benzină = 10/1 și 5/1 și presiunea de 60 at.

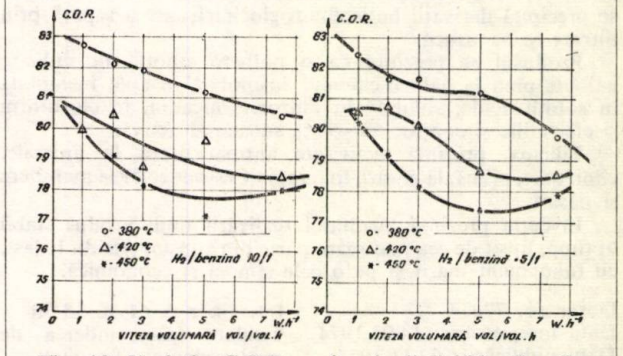


Fig. 19. Variația C.O.R. a fracțiunii lichide C_5—C_6, în funcție de viteza volumară, la raportul H_2/benzină = = 10/1 și 5/1 și la presiunea de 80 at.

— creşterea timpului de contact determină creşterea globală atît în LPG, cît şi în gaze C_1—C_2, precum şi creşterea caracterului izoparafinic al gazelor C_4—C_5;

— creşterea timpului de contact determină mărirea sensibilă a concentraţiei izoparafinelor, scăderea *n*-parafinelor şi a hidrocarburilor aromatice. C.O.R. creşte cu creşterea timpului de contact;

— influenţa temperaturii, studiată pentru trei valori 380, 420 şi 450°C a arătat că mărirea temperaturii în toate condiţiile duce la creşterea conversiei globale în C_1—C_5, a producţiei de gaze LPG şi, în general, a hidrocarburilor individuale uşoare;

— gradul de izomerizare exprimat prin rapoartele iC_4/nC_4 şi iC_5/nC_5 scade cu creşterea temperaturii;

— efectul creşterii temperaturii asupra compoziţiei produsului lichid se reflectă în general prin scăderea gradului de izomerizare, grad scăzut de aromatizare şi scăderea cifrei octanice.

Bibliografie

1. Ward, L. M. Hydrocarbon Proc. **54**, nr. 9, 1975, p. 10—106.
2. Nelson, V. I. Oil Gas J. **65**, nr. 12, 1967, p. 170.
3. * * * Oil Gas J. **67**, nr. 45, 1969, p. 160—164.
4. Baral, W. J. şi Huffman, H. C., 8th World Petrol. Congr. Moscova, 1971, s. 111-PD 12(1).
5. Scott, J. M. şi Paterson, N. J., 7th World Petrol. Congr. Mexic, 1967, PD 17(1).
6. * * * World wide HPI Constructions Boxsscore, Nr. Febr., June, Oct., 1974, Nr. June 1975, Sect. 2.
7. * * * Hydrocracking Handbook, Houston, Texas 1967.
8. Craig, R. C. şi Henke A. M. Oil Gas J. **64**, nr. 18, 1966, p. 123.
9. Pollizen, E. L. ş.a., J. Proc. Div. Ref. Am. Petrol Inst. **47**, 1967, p. 733.
10. Gould, G. D. Chem. Eng. Progr. **63**, nr. 5, 1967, p. 60.
11. Arey, W. F. şi Kronenberg, L., J. Proc. Div. Am. Petrol Inst. **49**, 1969, p. 422.
12. Nelson, V. I. Oil Gas J. **63**, nr. 3, 1965, p. 95.
13. Slyngstad, C. E. şi Feilgelman, S., Calif. Nat. Gas Assoc. Ann. Meet. 1963, Los Angeles, Calif., paper.
14. * * * Oil Gas J. **62**, nr. 35, 1964, p. 36.
15. * * * Oil Gas J. **64**, nr. 2, 1966, p. 38.
16. Stormont, D. H. Oil Gas J. **67**, nr. 45, 1969, p. 167.
17. Watkins, C. H. şi Jacobs, W. L., Paper at 64th Natl. Meet. A. I. Ch. E., New Orleans, 16—20 March 1969.
18. * * * Oil Gas J. **63**, nr. 52, 1965, p. 130.
19. Wood, F. C., Eubank, O. C şi Sosnowski, J., Paper at NPRA Ann. Meet., Houst. Texas, **21**, March — 3 April 1968, p. 19.
20. Osipov, N. L. Proc. 7th World Petrol. Congr. 4, 1967, p. 163.
21. Douves, C. T. şi Thart, M. Erdöl u. Kohle, Erdgas Petrochem. **21**, nr. 4, 1968, p. 202.
22. Hoog, G. World. Petrol. **39**, nr. 6, 1968, p. 44.
23. Hilberath, F. Erdöl u. Kohle, Erdgas Petrochem. **21**, nr. 9, 1968, p. 531.
24. Jackh, W., Erdöl u. Kohle, Erdgas Petrochem. **21**, nr. 9, 1968, p. 527.
25. Morrison, J. Oil Gas J. **67**, nr. 45, 1969, p. 178.
26. Laurent, P. A. Chem. Eng. Progr. **65**, nr. 12, 1969, p. 29.
27. Growther, G. ş.a., Inst. Gas Engrs. 103 rd. Ann, May 1969, Londra, Commun. 710.
28. * * * Hydrocarbon Proc. **46**, nr. 5, 1967, p. 180.
29. * * * Oil Gas J. **65**, nr. 13, 1967, p. 162.
30. Scott, J. W., Mason, M. F. şi Kozlowski, R. M., Petrol. Ref. **39**, nr. 4, 1960, p. 155.
31. Nonnenmatcher, W., Symp. hydrocatalytische Prozesse Erdöl u. Petrochem., III, Leuna, 1966, p. 145.
32. Tamai, J. ş.a. Bull. Japan Petrol. Inst., **12**, mai 1970, p. 18.
33. Hörig, M., Oettinger, W. şi Reitz, O. Erdöl u. Kohle, **16**, nr. 5, 1963, p. 361.
34. Welker, J., Onderka, E. şi Letau, A., Symp. hydrocatalytische Erdöl u. Petrochem., II, Leuna, 1966, p. 218.
35. Welker, J., Chem. Techn. **17**, nr. 4, 1965, p. 213.
36. Gould, G. D. ş.a. Petrol. Ref. **43**, nr. 5, 1964, p. 117.
37. Thonon, C., Le Pétrole Rafinage et Génie Chimique, vol. 1, Edition Technique, Paris, 1965, p. 756.
38. Mănescu, P., Studiul hidrocracării fracţiunilor distilate uşoare, Teză de doctorat. I.P.G. Ploieşti, 1975.

* * *

brevete

PROCEDEU DE EXTRAGERE A FILICINEI
BREVET R.S.R. nr. 62961

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a filicinei din planta Dryopteris filix mas Schott (ferigă), stabilă şi lipsită de substanţă de balast, aplicabilă tratamentului parazitozelor în medicina veterinară.

Rizomii de ferigă cu o vechime de cel mult 6 luni de la recoltare sînt măcinaţi la gradul de pulbere groscioară, apoi sînt trataţi cu suspensie de hidroxid de calciu, după care se supun extragerii cu apă, cînd derivaţii butirofluoroglucinici cu funcţii fenolice se solubilizează sub formă de fenolaţi de calciu, iar din soluţia alcalină prin tratare cu acid clorhidric se precipită derivaţii butirofluoroglucinici, care se separă prin filtrare şi se usucă.

Produsul se prezintă ca o pulbere amorfă de culoare gălbuie pînă la galben-cafeniu, insolubilă în apă, insolubilă în soluţii acide, solubilă în hidroxizi alcalini, în cloroform şi eter etilic şi conţine 98—99% substanţă activă.

Filicina prezintă activitate antiparazitară la animale, ciini, oaie, pisică, la păsări, în terapia Cestodozelor la mamifere şi păsări.

Invenţia prezintă avantajul realizării unui produs stabil în timp, lipsit de cea mai mare parte din substanţele de balast, cu randament mărit şi pe o cale simplă şi economică.

Dosar nr. 77673
Data înregistrării: 14.02.1974
Data publicării: 22.11.1977

Int. Cl.[2]: A 61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU
BREVET R.S.R. nr. 62948

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu din clorură de magneziu sau din carnalit.

Procedeul constă în calcinarea unui amestec fin măcinat de clorură de magneziu şi carbonat de calciu, la o temperatură de 300—750°C, de preferinţă 500—550°C, cu un exces de 1—5% în greutate clorură de magneziu, faţă de raportul stoichiometric. Se separă clorura de calciu prin dizolvare în apă, iar oxidul de magneziu filtrat, spălat şi uscat se calcinează.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— elimină efectele corosive de la hidroliza termică a clorurii de magneziu;

— permite valorificarea deşeurilor de carbonat de calciu din industria sodei după procedeul amoniacal şi de la conversia azotatului de calciu, din industria de îngrăşăminte complexe pe bază de nitrofosfaţi;

— reprezintă reacţia de bază la un nou procedeu de prelucrare a minereurilor de potasiu de tip carnalitic;

— reprezintă reacţia de bază la un nou procedeu simplificat de obţinere a oxidului de magneziu, axat pe fabricarea sodei după procedeul amoniacal.

Dosar nr. 77184
Data înregistrării: 3.01.1974
Data publicării: 15.02.1978

Int. Cl.[2]: C 09 K3/12
Titular: Combinatul de produse sodice, Ocna-Mureş.

BERND D. BADER
RADA GEORGESCU
ELISABETA ALEXIU
PIA BADER
OVIDIU H. OPREA
GHEORGHE BONCEA

Tendințe noi în polimerizarea etilenei la presiune joasă

I. Catalizatori de tip Ziegler cu activitate înaltă depuși pe suport

D.C. 678.742.2: 66.095.26

The new high-activity supported Ziegler catalysts for ethylene polymerization and the present aspects of their development are reviewed. A comprehensive description of the main catalyst systems and of the various catalyst supports is given. The role of the catalyst support in the ethylene polymerization mechanism and its influence on the efficiency of the active center are also discussed, on the basis of the latest theoretical assumptions.

Evoluția producției mondiale de materiale plastice, cît și diversificarea domeniilor de utilizare a acestora evidențiază locul de primă importanță ocupat în prezent de poliolefinele obținute după procedeul Ziegler la presiune joasă. La peste 20 de ani de la descoperirea lui Ziegler privind polimerizarea etilenei în prezența sistemelor catalitice formate din compuși ai metalelor tranziționale și derivați organici de aluminiu, descoperire extinsă de Natta asupra polimerizării stereospecifice a α-olefinelor superioare, acest domeniu cunoaște o extraordinară dezvoltare atît pe plan științific, cît și tehnologic [1, 2].

Într-o primă perioadă prioritatea a fost deținută de dezvoltarea tehnologică, însoțită pe plan teoretic de studii asupra proceselor de polimerizare și a proprietăților polimerilor, sistemului catalitic de bază aducîndu-i-se doar ameliorări minore. Ultimii 10 ani au fost marcați de un impuls puternic al cercetării în domeniul proceselor de polimerizare Ziegler-Natta și, în special, în domeniul polimerizării etilenei. Cercetările acestei perioade s-au concretizat în descoperirea unor noi sisteme catalitice, caracterizate prin activitate catalitică foarte înaltă și denumite în mod convențional sisteme „din generația a doua".

Creșterea spectaculoasă a eficacității catalizatorilor, de 10—100 de ori față de catalizatorii clasici, atrage după sine scăderea cantității de catalizator rămasă în polimer sub limita la care influențează proprietățile polimerului. Acest fapt duce la eliminarea fazelor tehnologice de dezactivare și îndepărtare a catalizatorilor din procesul de polimerizare. Deși simplificate, tehnologiile bazate pe noile sisteme catalitice asigură realizarea sortimentației complete de poliolefine și acoperirea domeniilor de utilizare.

A apărut o gamă largă și variată de catalizatori noi cu activitate mărită față de cei clasici, care pot fi împărțiți în trei grupe mari:

— catalizatori pe bază de titan depuși pe suport;
— catalizatori pe bază de titan sau vanadiu nedepuși pe suport;
— catalizatori pe bază de compuși de crom.

Catalizatorii nedepuși pe suport sînt produși de reacție ai unor compuși organici halogenați de titan sau vanadiu cu anumiți compuși organometalici speciali, lipsiți de halogen. Numărul lor este restrîns și cei mai mulți se bazează pe complecși formați între alcoxizi de magneziu și halogenuri de titan [3]. Catalizatorii pe bază de compuși de crom dezvoltați recent reprezintă modificări ale catalizatorilor de tip Phillips pe bază de CrO_3, activi la presiune medie.

1. Tipuri de sisteme catalitice depuse pe suport

Marea majoritate a brevetelor și lucrărilor apărute în ultimul timp se referă la sistemele catalitice Ziegler depuse pe suport. Literatura de specialitate din ultimii ani se caracterizează prin apariția unei mari varietăți de suporturi, dar un studiu atent și aprofundat relevă faptul că numai anumite suporturi specifice, utilizate în condiții adecvate, pot duce la sisteme catalitice cu adevărat eficiente.

Tabelul 1 prezintă o încercare de sintetizare a suporturilor descrise în literatura recentă de brevete, prin gruparea lor conform compoziției chimice și tratamentului la care au fost supuse.

Cele două componente distincte ale sistemelor Ziegler clasice se regăsesc și la sistemele catalitice depuse pe suport: componenta metalului tranzițional (A) și componenta organometalică (B).

Componenta A este formată din combinații ale metalelor tranziționale din grupele IV, V sau VI principale ale sistemului periodic (Ti, Zr, V, Cr). În general, pot fi folosite combinații halogenate, oxihalogenate, alcoxihalogenate, oxialcoxizi și alcoxizi. Combinațiile cel mai des folosite sînt: $TiCl_4$, $TiBr_4$, VCl_4, $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, $ZrOCl_2$ și $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, unde R = etil, izopropil, izobutil și $n = 1—4$.

Componenta B, utilizată pentru reducerea componentei active A, este un compus organometalic al unor metale din grupele I principală și II, III și IV secundare ale sistemului periodic (Li, Mg, Zn, Al, Sn). Cele mai bune rezultate s-au obținut prin folosirea compușilor alchil-aluminici.

Suporturile utilizate pentru depunerea componentei A pot fi atît de natură anorganică, cît și organică, dar în general se folosesc cîteva materiale de

bază: compuşi de Mg, silice, alumină, oxid de Ca, polietilenă. Se remarcă utilizarea cu precădere a compuşilor de Mg (halogenuri, hidroxihalogenuri, oxizi, hidroxizi, carbonaţi şi săruri ale acizilor carboxilici), ca atare sau cu diverse adaosuri.

În tabelul 1 sînt date exemple de tratamente ale suportului cu diferiţi derivaţi organici, organosilicici, oxizi anorganici etc. Se mai folosesc, de asemenea, cu rezultate bune, suporturi de silice şi alumină, ca atare sau tratate cu diverse adaosuri, precum şi compuşi macromoleculari, ca poliolefine sau copolimeri (etilenă — acetat de vinil).

Suporţii sînt în prealabil activaţi la temperaturi cuprinse între 100—400°C, în atmosferă inertă sau vid. În felul acesta se măreşte suprafaţa specifică şi au loc modificări texturale care duc la mărirea capacităţii de adsorbţie. Activarea în sine nu reprezintă faza determinantă în obţinerea catalizatorului, dar ea trebuie realizată controlat, astfel încît structura suportului să cuprindă suficiente grupe hidroxil capabile să realizeze o legătură chimică între metalul tranziţional şi suport. Depunerea componentei active A pe suport se realizează prin contactarea lor la temperaturi peste 100°C sau într-un solvent hidrocarbonat inert la reflux, în absenţa aerului. După îndepărtarea excesului de componentă A, are loc reacţia cu componenta B in situ în autoclava de polimerizare. Pentru mărirea activităţii catalizatorului se poate efectua o primă reducere parţială, în faza de impregnare, anterioară celei cu componenta B din faza de polimerizare. În acest scop se pot utiliza compuşi organici cloruraţi ai aluminiului de forma R_2AlCl sau $R_3Al_2Cl_3$, în care R este un rest hidrocarbonat cu 2—12 atomi de carbon.

Folosirea unor suporturi foarte diferite ca natură chimică şi textură, cît şi rolul complex pe care îl joacă acestea şi care nu a fost încă elucidat sub toate aspectele, fac ca cercetările privind natura şi proprietăţile suporturilor şi corelarea lor cu activitatea sistemului catalitic să constituie o problemă de maximă importanţă. Abia în ultimii ani au fost utilizate o serie de analize specifice în acest scop şi s-au încercat corelări ale datelor obţinute, una din dificultăţile mari fiind sensibilitatea deosebită a acestor catalizatori la condiţiile normale de analiză. S-au adaptat, astfel, o serie de analize ca: spectroscopia în IR, difracţia razelor X, metoda BET pentru determinarea suprafeţei specifice [74, 75]. Pentru determinarea numărului de centri activi, metoda cea mai indicată este cea bazată pe utilizarea ^{14}CO împreună cu PH_3 [74, 76]. Metoda rezonanţei electronice de spin (RES) aduce informaţii cu privire la caracterizarea grupelor hidroxil de pe suprafaţa suporturilor şi la determinarea gradului de reducere al Ti^{IV} la Ti^{III}. Folosirea metodei RES se bazează pe proprietăţile paramagnetice ale Ti^{III} [77].

2. Influenţa suportului asupra mecanismului de polimerizare

În general, pentru ridicarea activităţii sistemelor catalitice s-a plecat de la ideea modificării centrilor activi de polimerizare, respectiv influenţarea unor

Tabelul 1

TIPURI DE SUPORTURI PENTRU CATALIZATORII ZIEGLER

Nr. crt.	Suport	Adaosuri şi tratamente	Bibliografie
1	$MgHlg_2$ anhidră	Activare termică	[4—8]
2	$Mg(Hlg)_2(1-6)H_2O$		[9]
3	Mg(OH)Cl	Calcinarea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	[10]
4	$MgCl_2$	Adaos de $SiCl_4$, SiO_2, siloxani, metilpolisiloxani	[11—20]
5	$MgCl_2$	Adaos de B_2O_3, $B(OEt)_nHlg_{3\,n}$, n = 1—3	[21, 22]
6	$MgCl_2$	Adaos de dioxan, alcooli, esteri, aldehide, cetone, ciclopentadienă, hidrocarburi aromatice polinucleare	[23—29]
7	Dihalogenuri de Ca, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni	Ca atare sau cu adaos de $EtOCOCH_3$	[4, 6, 30, 31]
8	$MgCl_2$	Adaos de $ZnCl_2$, $Mg(OH)_2$, $Mg(OEt)_2$	[32—34]
9	MgO	Ca atare sau cu adaos de CaO	[35—37]
10	MgO	Tratare cu HCl sau $SOCl_2$	[37, 38]
11	MgO	Tratare cu alcooli sau esteri	[39, 40]
12	$Mg(OH)_2$	—	[41—43]
13	$Mg(OH)_2$	Adaos de $AlCl_3$	[44—46]
14	$Mg(OH)_2$	Adaos de aldehide	[47]
15	$Mg(OH)_2$	Tratare cu $SiHlg_4$	[48]
16	$MgCO_3$ sau hidromagnezită	Ca atare sau cu adaos de $AlCl_3$, $FeCl_3$	[49—51]
17	Săruri de Mg ale unor acizi carboxilici	Activare termică	[52—55]
18	SiO_2 şi/sau Al_2O_3	Ca atare sau cu carbonili metalici	[56—60]
19	Al_2O_3	Adaos de MgO	[61, 62]
20	Al_2O_3	Tratare cu SO_3, HCl, sulfaţi, acid sulfanilic, sulfurilamidă	[63—65]
21	Cărbune activ	—	[66]
22	Polietilenă, polipropilenă	Fin divizată sau sfere	[67—71]
23	Copolimer etilenă-acetat de vinil	Hidrolizare	[72—73]

Hlg = halogen;
Et = etil.

factori direct implicați în formarea acestora. Elementul de bază al centrului activ fiind metalul tranziţional, modificarea stabilităţii legăturilor sale (metal tranziţional-carbon şi metal tranziţional-etilenă) poate duce la creşterea eficacităţii centrului activ. În acest scop au fost variaţi următorii factori:

— natura şi starea de valenţă a metalului tranziţional;

— vecinătatea metalului tranziţional, respectiv natura şi numărul liganzilor;

— natura compusului organometalic;

— morfologia catalizatorului solid (cristalinitate, porozitate, suprafaţă specifică) [3].

Utilizarea mai eficientă a metalului tranziţional are drept rezultat mărirea numărului de centri activi de polimerizare şi implicit creşterea vitezei de iniţiere a lanţului polimer. Astfel, Baulin [78] a stabilit că la un catalizator de $TiCl_4$ depus pe MgO, circa 20% din Ti total depus intră în formarea centrilor activi, pe cînd la catalizatorii clasici acesta este de cîteva procente.

La depunerea catalizatorilor pe suport se evidenţiază două situaţii distincte, care determină rolul suportului în sistem:

— suportul influenţează doar dispersia componentei active A, care formează o fază separată pe suprafaţa suportului inert; acesta este cazul poliolefinelor fin divizate, sau:

— suportul formează legături de suprafaţă cu metalul tranziţional din componenta activă A, acesta fiind cazul cel mai frecvent.

Se presupune că formarea catalizatorului are loc prin reacţia unui atom de halogen al compusului de metal tranziţional (M_T) cu grupele hidroxil de la suprafaţa suportului (S), rezultînd legături M_T-oxigen. Reacţia generală poate fi redată schematic astfel [3]:

$$/S/\text{---}OH + M_TX_n \rightarrow /S/\text{---}O\text{—}M_TX_{n-1} + HX, \quad (1)$$

unde X = halogen.

Caracteristica principală a acestor catalizatori este faptul că structura lor chimică este modificată prin legarea de suport, ceea ce are drept urmare normală modificarea structurii centrului activ. Există foarte puţine date de literatură privind aceste aspecte structurale. Cei mai utilizaţi şi deci şi cei mai studiaţi catalizatori sînt cei pe bază de Ti depuşi pe un compus de Mg conţinînd grupări hidroxilice.

În cazul unui asemenea sistem catalitic, reacţia generală (1) poate decurge în două moduri cu formarea a două tipuri de specii catalitice, una simplu legată şi alta dublu legată [79]:

$$Mg|\text{—}OH + TiCl_4 \rightarrow Mg|\text{—}O\text{—}TiCl_3 + HCl \quad (2)$$

$$Mg\begin{vmatrix}\text{—}OH\\ \\ \text{—}OH\end{vmatrix} + TiCl_4 \rightarrow Mg\begin{vmatrix}\text{—}O\\ \\ \text{—}O\end{vmatrix}\!\!>TiCl_2 + 2\,HCl \quad (3)$$

Acidul clorhidric format poate reacţiona cu compusul de Mg, care are un caracter bazic, atacînd ionii de oxigen şi grupele hidroxil de la suprafaţă:

$$Mg|\text{—}O + HCl \rightarrow Mg|\text{—}(OH)Cl \quad (4)$$

$$Mg|\text{—}OH + HCl \rightarrow Mg|\text{—}Cl + H_2O \quad (5)$$

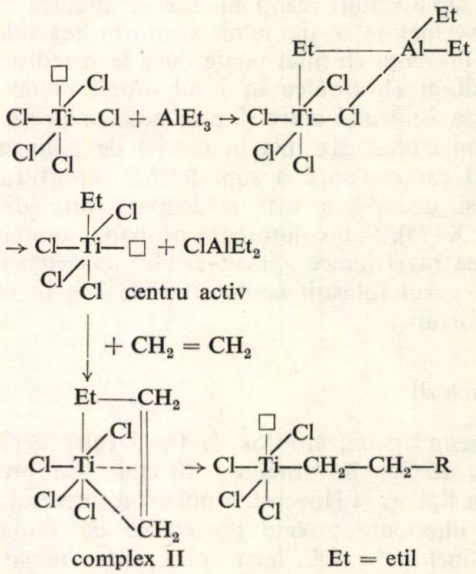
Apa rezultată din reacţie poate reacţiona la rîndul ei cu grupele — $TiCl_3$ legate conform reacţiei (2) sau chiar cu $TiCl_4$ adsorbit simplu la suprafaţă:

$$Mg|\text{—}O\text{—}TiCl_3 + H_2O \rightarrow Mg|\text{—}O\text{—}Ti(OH)Cl_2 + HCl \quad (6)$$

$$TiCl_4 + H_2O \rightarrow Ti(OH)Cl_3 + HCl \quad (7)$$

Aceste reacţii probabile evidenţiază caracterul complex al suprafeţei rezultate în urma legării compusului de titan.

Pentru a aprecia modificarea centrului activ, care are loc în accepţia unei asemenea legări la suprafaţa suportului, se va prezenta pe scurt structura acestuia, conform teoriilor lui Cossee [80] şi Boor [81], după care cationul de Ti redus este coordinat octaedric cu atomii de clor din reţea şi are o poziţie vacantă. Mecanismul polimerizării constă în prima treaptă din formarea unui complex π între catalizator şi molecula de etilenă, urmată de inserţia moleculei complexate şi activate de etilenă în legătura Ti—C.



După toate probabilităţile, structura centrului activ şi mecanismul de polimerizare se menţin şi în cazul catalizatorilor pe suport, dar o parte din liganzii de clor sînt înlocuiţi, după Chien [74], cu oxigen aparţinînd suportului. Această schimbare a naturii liganzilor în sfera de coordinare a titanului va afecta atît stabilitatea legăturii Ti—C, cît şi inserţia etilenei în interiorul acesteia.

Studiile cinetice, conform cărora viteza de reacţie prezintă o uşoară creştere în timp, permit să se presupună că în cazul polimerizării etilenei cu un catalizator depus pe suport de Mg, speciile active sînt formate din Ti^{III} [74]. Determinările spectroscopice indică fixarea grupelor etil şi reducerea Ti^{IV} legat la suprafaţă prin reacţia cu derivatul organoaluminic (de exemplu $AlEt_3$), al cărei mecanism a fost propus de Eley [79]:

$$Mg\text{—}O\text{—}TiCl_3 + AlEt_3 \rightarrow Mg\text{—}O\text{—}TiCl_2Et + AlEt_3Cl \quad (8)$$

$$Mg\text{—}O\text{—}TiCl_2Et \rightarrow Mg\text{—}O\text{—}Ti^{III}Cl_2 + (^{\cdot}Et) \quad (9)$$

În continuare are loc o nouă alchilare, în urma căreia se formează legătura stabilă Ti^{III}—C:

$$Mg\text{—}O\text{—}Ti^{III}Cl_2 + AlEt_3 \rightarrow Mg\text{—}O\text{—}Ti^{III}Cl\text{—}Et + ClAlEt_2 \quad (10)$$

Specia catalitică astfel obținută, conținînd legătura Ti—C, va forma centrul activ de polimerizare. În acest centru activ coordinarea atomului de Ti^{III} este mărită cu ajutorul atomilor de Cl vicinali. Rezultă, astfel, un centru activ în concordanță cu teoria lui Cossee [80] în care apare ca ligand și oxigenul aparținînd suportului.

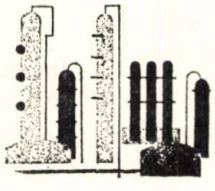
Extinzînd studiul suporților prin compararea compușilor de Mg cu SiO_2 și Al_2O_3 [82—84], s-a ajuns la concluzia surprinzătoare că activitatea catalitică este de 10—15 ori mai mare pe compuși de Mg decît pe silice sau alumină, deși atît viteza reducerii Ti^{IV} la Ti^{III} cît și suprafața specifică sînt mai mari în cazul acestora din urmă. Cu creșterea suprafeței specifice crește cantitatea de Ti fixat pe suport, dar în schimb viteza de reacție și randamentul în polimer nu cresc porporțional cu cantitatea de Ti depus. Explicația acestor fenomene poate avea la bază existența pe suprafața compusului de Mg a unor atomi de Cl suplimentari legați în diferite moduri în imediata vecinătate a titanului, conform reacțiilor (4) și (5). Prezența clorului poate duce la o redistribuire a densității electronice în jurul atomului de Ti la formarea centrului activ și prin aceasta poate influența capacitatea acestuia în reacția de polimerizare. Această caracteristică a suprafețelor suporturilor de compuși de Mg a fost evidențiată prin difracția razelor X [75]. Ei i se datorează probabil, împreună cu mărimea razei ionice a magneziului, eficiența deosebită în cazul folosirii compușilor de Mg în calitate de suporturi.

3. Concluzii

Domeniul catalizatorilor de tip Ziegler depuși pe suport, deschis în urmă cu 10 ani prin brevetele firmelor Solvay și Hoechst, a polarizat interesul cercetărilor ulterioare privind procedeele de obținere a poliolefinelor, astfel încît progresele remarcabile înregistrate definesc etapa actuală drept stadiu al catalizatorilor din „generația a doua". Datorită avantajelor economice conferite de activitatea catalitică înaltă (eliminarea unor faze tehnologice, reducerea consumului energetic), marile firme producătoare de polietilenă de joasă presiune (Hoechst, Montedison, Mitsui, Mitsubishi, BASF etc) au introdus în fabricație catalizatori Ziegler depuși pe suport.

Bibliografie

1. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. și Martin, H., Angew. Chem., **67**, 1955, p. 426, 541; Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G. și Corradini, P., Angew. Chem., **67**, 1955, p. 430.
2. * * * Marshall Sittig, „Polyolefin Production Processes", Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, 1976, p. 113.
3. Weissermel, K., Cherdron, H., Berthold, J., Diedrich, B. și Keil, K., J. Polymer Sci., Symposium No. **51**, 1975, p. 187.
4. * * * Montedison, Brevet Anglia, 1289462, 1972; 1310547, 1973.
5. * * * Nippon Oil, Brevet R.F.G., 2635298, 1977.
6. * * * Mitsui Petrochemical, Brevet. Anglia, 1314258, 1973.
7. * * * Montedison, Brevet SUA, 3850842, 1974.
8. * * * Solvay, Brevet. SUA, 3883492, 1975.
9. * * * Montedison, Brevet SUA, 3830787, 1974.
10. * * * Hoechst, Brevet Anglia, 1265070 și 1265075, 1972.
11. * * * Nippon Oil, Brevet RFG, 2406784, 1974.
12. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia, 76 63887; C.A. **85**, 143817, 1976.
13. * * * Nissan Chemical, Japonia, 75 151978; C.A. **84**, 136337, 1976.
14. * * * Nippon Oil, Brevet Japonia 76 36290; C.A. **85**, 78675, 1976.
15. * * * Nissan Chemical, Brevet Japonia 76 79194; C.A. **85**, 124677, 1976.
16. * * * Nippon Oil, Brevet Japonia 76 28889; C.A. **85**, 33704, 1976.
17. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia 76 55386; C.A. **85**, 78682, 1976.
18. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia 76 55385; C.A. **85**, 78683, 1976.
19. * * * Mitsui Toatsu, Brevet RFG, 2552845, 1976.
20. * * * British Petroleum, Brevet RFG, 2637527, 1977.
21. * * * Mitsui Toatsu, Brevet Japonia 73 12379, 1973.
22. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia 76 76189; C.A. **85**, 124703, 1976.
23. * * * Montedison, Brevet Canada, 974967, 1975.
24. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia 76 55388; C.A. **85**, 78681, 1976.
25. * * * Nippon Oil, Brevet RFG, 2636380, 1977.
26. * * * Nippon Oil, Brevet Japonia 76 138786; C.A. **86**, 90617, 1977.
27. * * * Gulf Research Development, Brevet SUA, 3859231, 1975.
28. * * * Mitsui Petrochemical, Brevet Japonia 76 127185; C.A. **86**, 107245, 1977.
29. * * * Toyota, A. și Kahiura, N., Brevet Africa de Sud, 7507382, 1977; C.A. **86**, 190674, 1977.
30. * * * Mitsui Petrochemical, Brevet SUA, 3642746, 1972.
31. * * * Montedison, Brevet RFG, 2612650, 1976.
32. * * * Montedison, Brevet Anglia, 1286867, 1972.
33. * * * Hoechst, Brevet SUA, 3676414, 1972.
34. * * * Nippon Oil, Brevet RFG, 2600593, 1976.
35. * * * Universal Oil Products, Brevet. RFG, 2243633, 1973.
36. * * * Nippon Oil, Brevet RFG, 2335264, 1974.
37. * * * Solvay, Brevet SUA, 3663660, 3658722, 1972.
38. * * * Universal Oil Products, Brevet. SUA, 3888789, 1975.
39. * * * Montedison, Brevet RFG, 2632591, 1977.
40. * * * British Petroleum, Brevet. RFG, 2632730, 1977.
41. * * * Solvay, Brevet Anglia, 1257040, 1971.
42. * * * Mitsui Petrochemical, Brevet. SUA, 3759884, 1973.
43. * * * Hoechst, Brevet Anglia, 1355564, 1974.
44. * * * Standard Oil, Brevet. SUA, 3819599, 1974.
45. * * * Chisso, Brevet RFG, 2519368, 1975.
46. * * * Chisso, Brevet RFG, 2635550, 1977.
47. * * * Hoechst, Brevet SUA, 3694421, 1972.
48. * * * Hoechst, Brevet SUA, 3833515, 1974.
49. * * * Mitsui Petrochemical, SUA, 3647772, 1972.
50. * * * Chisso, Brevet Japonia 76 03758, 1976, C.A **85**, 78698, 1976.
51. * * * Solvay, Brevet, SUA 3718636, 1973.
52. * * * Mitsubishi, Brevet Japonia 73 34282, 1973.
53. * * * Hoechst, Brevet Anglia, 1264416, 1972.
54. * * * S.I.R., Brevet SUA, 3840470, 1974.
55. * * * Standard Oil, Brevet SUA, 3875075, 1975.
56. * * * Hercules, Brevet SUA, 3635935, 1972.
57. * * * Jones, E. și Geoffrey, A., Brevet RFG, 2510616, 1975
58. * * * Phillips Petroleum, SUA, 3646000, 1972.
59. * * * I.C.I., Brevet SUA, 3775391, 1973.
60. * * * Snam Progetti, Brevet RFG, 2516976, 1975.
61. * * * Mitsui Petrochemical, Brevet Anglia, 1312730, 1973.
62. * * * Solvay, Brevet RFG, 2352154, 1974.
63. * * * Nippon Oil, Brevet RFG, 2614325, 1976.
64. * * * Nippon Oil, Brevet Japonia 77 00880; C.A. **86**, 107245, 1977.
65. * * * Nippon Oil, Brevet Japonia 77 03678; C.A. **86**, 140700, 1977.
66. Baulin, A. A., și Loskutov, A. I., Brevet URSS, 512792, 1976.
67. * * * Sumitomo, Brevet RFG, 2318583, 1973.
68. * * * Veba-Chemie, Brevet Anglia, 1274724, 1972.
69. * * * Mitsubishi, Brevet SUA, 3642748, 1972.
70. * * * Esso Research Engineering, Brevet Anglia, 1235150, 1971.
71. * * * Gulf Research Development, Brevet SUA, 4021599, 1977.
72. Pomogailo, A. D., și Lisitskaya, A. P., Brevet Belgia, 836740, 1976.
73. Suzuki, T. și Izuka, S., J. Macromol. Sci. Chem., **A11**, 1977, p. 633.
74. Chien, J. C. W., și Hsieh, J. T. T., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **14**, 1976, p. 1915.
75. Baulin, A. A. și Semenova, A. S., Visokomol. Soedineniia, **16A**, 1974, p. 2688.
76. Zakharov, V. A., și Bukhatov, G. D., Makromol. Chem., **175**, 1974, p. 3035.
77. Chien, J. C. W., J. Amer. Chem. Soc., 93, 1971, p. 4675; J. Catalysis, **73**, 1971, p. 71.
78. Baulin, A. A., Sokolov, V. N. și Semenova, A. S., Vysokomol. Soedineniya, **17A**, 1975, p. 46.
79. Eley, D. D., Keir, D. A. și Rudham, R., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., **72**, 1976, p. 1685.
80. Cossee, P., J. Catalysis, **3**, 1964, p. 80; Stereochemistry of Macromolecules — Mechanisms of Ziegler Polymerizations, M. Dekker New York, 1967, p. 10.
81. Boor, J., Jr., Macromolecular Reviews, **2**, 1967, p. 164, 194.
82. Zakharov, V. A. și Drujkov, V. N., Kinetika i Kataliz, **15**, 1974, p. 446.
83. Efimov, O. A., Minkov, A. I. și Zakharov, V. A., Kinetika i Kataliz, **17**, 1976, p. 995.
84. Baulin, A. A., Șalaeva, L. A. și Ivankev, S. S., Dokladî Akad. Nauk SSSR, **231**, 1976, p. 413



VICTOR BUTUCEA
MARIA ANDONIAN
CECILIA GEORGESCU
ION DIACONESCU

Activitatea catalizatorilor Ziegler-Natta pe bază de $TiCl_3$ la polimerizarea propilenei

I. Catalizatori pe bază de $TiCl_3$ cristalină

D.C. 678.742.3:66.095.264

A critical analysis of the various expression modes of $TiCl_3$ catalyst activity used for propylene polymerization is carried out. One points out that the evaluation and comparison of $TiCl_3$ catalysts activities is possible based on the values of preexponential factors A and A_0 from the kinetic equations of steady state polymerization rate. The values of these factors do not depend on kinetic parameters but on the structure characteristics of catalysts which determines the activity.

Lucrările numeroase efectuate cu aceşti catalizatori, urmărind elucidarea fie a mecanismelor de reacţie care stau la baza activităţii acestora, fie a aspectelor cinetice, au permis realizarea unor progrese evidente în domeniul teoriei reacţiilor catalitice stereospecifice. Obţinerea la scară industrială a polietilenei de densitate mare şi în special a polipropilenei stereoregulate izotactice, ca o consecinţă a aplicării în practică a acestor catalizatori, a influenţat puternic industria de polimeri, atît în privinţa tehnologiilor de sinteză, cît şi a celor de prelucrare.

În prima perioadă, drept catalizator pentru polimerizarea propilenei, era folosită $TiCl_3$ în una din modificaţiile cristaline violete α sau γ, care acţionează sub forma complexului catalitic rezultat în urma reacţiei cu cocatalizatorul, constituit dintr-un compus organometalic, de regulă $(C_2H_5)_3Al$ sau $(C_2H_5)_2AlCl$. La polimerizarea etilenei se folosea catalizatori pe bază de $TiCl_3$, modificaţia β, care acţionează sub forma complexului catalitic cu $(C_2H_5)_3Al$. Performanţele acestei prime generaţii de catalizatori se situau în jurul a 2 000 g polimer/g $TiCl_3$, în cazul polipropilenei şi 10 000 g polimer/g $TiCl_3$ în cazul polietilenei.

În urma unor cercetări intense şi continue, în ultimul timp s-a elaborat o nouă categorie de catalizatori pe bază de $TiCl_3$ depusă pe un suport, de natură anorganică sau organică. Folosind acest tip de catalizatori s-a ajuns la activităţi de ordinul a 100 000 g polimer/g $TiCl_3$, în cazul polipropilenei şi 500 000 g polimer/g $TiCl_3$ în cazul polietilenei.

Diferenţele de performanţe decurg din condiţia de stereoregularitate impusă pentru polipropilenă.

Performanţele atinse în cazul polietilenei de densitate înaltă au permis construirea unor instalaţii industriale foarte simple, în principal formate, de ex. din: — reactor cu catalizatorul în strat fluidizat (polimerizare în fază gazoasă) — separator polimer-monomer şi extruder.

În cazul catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporţi anorganici, pentru a se elimina fazele de dezactivare şi purificare polimer, este necesar ca aceştia să prezinte o activitate minimă, impusă de conţinutul maxim de cenuşă admis. Spre ex. la 100 p.p.m. reziduu ca cenuşă, activitatea minimă trebuie să fie de 10 000 g polimer/g complex catalitic, înţelegînd prin complex catalitic suportul + $TiCl_3$ + cocatalizatorul, pentru ca polimerul să se încadreze în această limită de puritate.

Productivitatea foarte mare a catalizatorilor pe suporţi în comparaţie cu a catalizatorilor clasici pe bază de $TiCl_3$ cristalină rezultă din aceea că, prin depunere pe suporţi se măreşte foarte mult proporţia de participare a $TiCl_3$ la formarea centrilor de polimerizare.

Din punct de vedere practic, modul de exprimare a activităţii are o importanţă deosebită, aceasta trebuind să ilustreze în întregime particularităţile şi valoarea reală a unui catalizator şi în acelaşi timp să permită posibilitatea comparării corecte a diferitelor mostre de catalizatori. La aprecierea activităţii, pe lîngă aspectul cantităţii, respectiv productivitatea catalizatorului — g polimer/g $TiCl_3$ — trebuie să se ţină cont şi de specificitate, respectiv de randamentul în polimer stereoregulat. Deoarece catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ sînt folosiţi în contextul unei mari diversităţi de valori ale parametrilor cinetici, rezultă productivităţi diferite, chiar pentru acelaşi catalizator. Se impune deci un mod unitar de exprimare a activităţii, independent de parametrii cinetici cu care s-a lucrat, care să reflecte particularităţile structurale ale diferitelor mostre de catalizatori, determinante pentru valoarea productivităţii.

În prezent, în literatura de specialitate şi mai ales în cea referitoare la brevete, activitatea este exprimată în diverse moduri. Cele mai uzuale moduri de exprimare sînt următoarele:

1 — g polimer/g Ti; 2 — g polimer/g $TiCl_3$; 3 — g polimer/g $TiCl_3$ h; 4 — g polimer/g $TiCl_3$ h.atm.; 5 — g polimer/m mol· Ti·h şi 6 — g polimer/m. mol· Ti.h·atm.

Modurile de exprimare de la pct. 1 şi 2 reprezintă de fapt productivitatea. Cele mai ilustrative sînt cele indicate la pct. 4 şi 6, deoarece cantitatea de polimer

rezultată se raportează atît la cantitatea de catalizator (exprimat ca g. $TiCl_3$ sau g.Ti), cît şi la durata procesului de polimerizare şi la valoarea presiunii parţiale a monomerului în mediul de reacţie. În toate aceste moduri de exprimare a activităţii nu se ţine însă cont de temperatura la care are loc procesul de polimerizare. Or, după cum se ştie, aceasta reprezintă un parametru cinetic determinant pentru viteza de polimerizare şi deci pentru activitate. Evident că valorile activităţilor exprimate în modurile indicate vor diferi între ele. Pentru exemplificare, se va lua în considerare un catalizator pe bază de $TiCl_3$ cristalină forma γ şi condiţiile de polimerizare în care a fost folosit:

— 0,4 g $TiCl_3$ în 0,71 *n*-heptan; cocatalizator monoclorură de dietilaluminiu $(C_2H_5)_2AlCl$ în cantitate de 2,2 g; temperatura de polimerizare 70°C; presiunea parţială de monomer: 9 atm, constantă pe întreaga perioadă de polimerizare; durata polimerizării: 3 ore. S-au obţinut 210 g polimer cu un conţinut de 98% polimer izotactic (insolubil în *n*-heptan la fierbere).

Exprimînd activitatea acestei mostre de catalizator în modurile indicate mai sus rezultă următoarele valori:

1 — 1690,5 g polimer/g Ti; 2 — 525 g polimer/g $TiCl_3$; 3 — 175 g polimer/g $TiCl_3 \cdot h$; 4 — 19,44 g polimer/g $TiCl_3 \cdot h \cdot atm.$; 5 — 27 g polimer/m mol. $Ti \cdot h$; 6 — 3 g polimer/$m \cdot mol.$ $Ti \cdot h \cdot atm$.

Activitatea exprimată ca productivitate conform pct. 1 dînd cele mai mari valori absolute este deseori folosită şi în scopuri vizînd reclama comercială, exagerîndu-se în mod fictiv calităţile catalizatorului considerat. Acest mod de exprimare este cel mai puţin concludent, cantitatea de polimer rezultată raportîndu-se doar la cantitatea de catalizator şi evident nu poate permite compararea activităţilor diferitelor mostre de catalizatori. Toate aceste moduri de exprimare a activităţii nu ţin cont de temperatura de polimerizare.

Pentru a putea elabora un mod unitar de exprimare a activităţii care să reflecte atît particularităţile structurale ale catalizatorului, determinante ale vitezei de reacţie, cît şi condiţiile cinetice, este necesară o analiză a dependenţei activităţii de aceşti factori.

Deoarece există particularităţi structurale care diferenţiază cele două categorii de catalizatori — $TiCl_3$ cristalină şi $TiCl_3$ depusă pe suporţi — particularităţi care se reflectă în valorile activităţilor, este necesară o analizare separată a celor două categorii de catalizatori, sub aspectul dependenţei activităţii de aceste particularităţi. În această lucrare se va analiza catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină.

Catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ acţionează printr-un mecanism aniono-coordinativ, activitatea avînd loc la centrii de polimerizare, localizaţi pe suprafaţa catalizatorului solid [1, 2, 3]. Mecanismul de reacţie acceptat de cei mai mulţi cercetători este cel aniono-coordinativ de tip monometalic [4, 5].

Faptul că centrul de polimerizare se află localizat la suprafaţa reţelei cristaline, îi conferă o structură rigidă cu o anumită geometrie spaţială specifică (chiralitate specifică) necesară activităţii specifice.

Localizarea centrilor de polimerizare pe suprafaţa cristalelor, face ca viteza globală de polimerizare să depindă direct de suprafaţa specifică şi de numărul acestor centrii pe unitatea de suprafaţă. În diferite lucrări experimentale, [6, 7] s-a scos în evidenţă cu claritate dependenţa vitezei de polimerizare de suprafaţa specifică, dependenţa fiind în raport direct proporţional.

Privind dependenţa activităţii de acest parametru structural este important să se stabilească, în ce măsură atomii de Ti de la suprafaţa cristalelor pot participa la formarea centrilor de polimerizare.

Ţinînd cont de parametrii geometrici ai cristalelor de $TiCl_3$, formele α şi γ [8] rezultă că pe feţele de bază ale cristalelor se găseşte un număr de circa $5{,}3 \times 10^{18}$ atomi Ti/m^2. Feţele laterale ale cristalelor reprezintă o proporţie redusă — doar 5% — din totalul suprafeţei cu o densitate de dispunere a atomilor de Ti ceva mai redusă. Deoarece proporţia feţelor laterale este foarte mică în raport cu feţele de bază, se poate considera că numărul de atomi de Ti pe unitatea de suprafaţă indicat mai sus este valabil cu o eroare neglijabilă, pentru întreaga suprafaţă prezentată de cristalele de $TiCl_3$. Proporţia unităţilor moleculare de $TiCl_3$ aflate în stratul de suprafaţă va depinde, evident, de mărimea suprafeţei specifice a mostrei de $TiCl_3$ cristaline. În tabelul 1 se indică dependenţa acestei proporţii de $TiCl_3$ de suprafaţa specifică, calculul fiind făcut pe baza cifrei de mai sus.

Luînd în considerare numărul de atomi de Ti aflaţi în stratul de suprafaţă, rezultă că pentru fiecare — împreună cu atomii de clor aferenţi — revine o arie de $\sim 18{,}8$ Å^2.

În multe lucrări [9, 10, 11], pe baza considerentelor de ordin cinetic s-a tras concluzia că în cazul catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ cristalină, procentul de participare a $TiCl_3$ la formarea centrilor de polimerizare este cuprins între 0,3—2,2%. Aceste limite se datoresc în principal suprafeţelor specifice diferite, prezentate de mostrele studiate.

Catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină pot prezenta suprafeţe specifice cuprinse între 5—100 m^2/g.

Comparînd cifrele care indică procentul de $TiCl_3$ de la suprafaţa cristalelor (tabelul 1) cu cifrele de mai sus, referitoare la gradul de participare la formarea centrilor de polimerizare, se constată că acestea se află în raportul de cel puţin 2 : 1. Din cele prezentate rezultă o concluzie de remarcat, şi anume că doar fiecare al doilea atom de Ti de la suprafaţa cristalelor, poate participa simultan la formarea centrilor de polimerizare.

Măsurătorile efectuate pe baza spectrelor RES indică un număr de $2 \times 10^{18}/m^2$ centrii de polimerizare [7]. De notat că această cifră este de acelaşi ordin de mărime, fără a o depăşi însă, pe cea care indică numărul total de atomi de Ti de la suprafaţa cristalelor, $5{,}3 \times 10^{18}/m^2$.

K e i i [7, 12] bazat pe considerente de mecanică statistică şi folosind modelul cinetic de adsorbţie Rideal deduce că toţi atomii de Ti aflaţi la suprafaţa cristalelor participă la formarea centrilor de polimerizare. Deducţia se bazează pe faptul că valoarea factorului preexponenţial A, calculat teoretic pe baza considerentelor menţionate, coincide foarte bine cu cel calculat din date experimentale.

Tabelul 1

Suprafața specifică a $TiCl_3$, m^2/g	Cantitatea de $TiCl_3$ la suprafața cristalelor, g	$TiCl_3$ la suprafața cristalelor, %	Ti la suprafața cristalelor, %
1	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,136	0,0422
5	$6{,}80 \cdot 10^{-3}$	0,68	0,211
10	$1{,}36 \cdot 10^{-2}$	1,36	0,422
20	$2{,}72 \cdot 10^{-2}$	2,72	0,844
30	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	4,08	1,260
40	$5{,}44 \cdot 10^{-2}$	5,44	1,690
50	$6{,}80 \cdot 10^{-2}$	6,80	2,110
100	$1{,}36 \cdot 10^{-1}$	13,60	4,220

În lucrarea lui Yu. Kissin și colab. [13] se demonstrează că numărul centrilor de polimerizare este de circa $3 \times 10^{18}/m^2$, revenind fiecăruia o arie de circa 35 Å² și, ceea ce este foarte important, se trage concluzia că centrii de polimerizare se află localizați pe toată suprafața cristalelor de $TiCl_3$. Determinările au fost efectuate în sistemul catalitic $TiCl_3$—$(C_2H_5)_3Al$. Autorii mai remarcă de asemenea că aria secțiunii prin macromolecula elicoidală de polipropilenă cristalizată este de 34,4 Å². Comparînd aceste valori cu cea de 18,8 Å², care revine unui atom de Ti de la suprafață, împreună cu atomii de clor aferenți, rezultă încă o dată concluzia foarte importantă cu numai jumătate din atomii de Ti de la suprafața cristalelor pot fi angajați simultan în formarea centrilor de polimerizare.

Avînd în vedere cele prezentate se trage concluzia că toți atomii de Ti de la suprafața cristalelor pot fi implicați în formarea centrilor activi, în urma interacțiunii cu cocatalizatorul, dar numai jumătate din acest număr de atomi de Ti se pot afla angajați simultan, în cazul optim, la formarea centrilor de polimerizare. Prin urmare, se va considera că numărul maxim posibil de centrii de polimerizare de la suprafața cristalelor este de $5{,}3 \times 10^{18} : 2 = 2{,}65 \times 10^{18}/m^2$, revenind fiecăruia o arie de circa 38 Å². Confruntînd această cifră cu datele din tabelul 1, rezultă că pentru catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină, proporția posibilă de participare a $TiCl_3$ la formarea centrilor de polimerizare este cuprinsă între 0,68—6,8%.

Să examinăm acum în mod succint, comportamentul cinetic al catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ cristalină, ca factor determinant al activității, ținînd cont și de particularitățile structurale discutate.

Catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină prezintă particularitatea cinetică, caracterizată prin variația vitezei de reacție în timp, în regim de polimerizare discontinuă, în sistem deschis, la valori constante ale principalilor parametrii cinetici, respectiv a concentrației de monomer (presiunea parțială de monomer) și a temperaturii [7]. În majoritatea cazurilor, reacția debutează cu o primă perioadă de ajustare în care viteza crește rapid pînă la o valoare maximă, apoi scade rapid pînă la o valoare care rămîne constantă în cea de a doua perioadă. În condițiile uzuale de polimerizare, prima perioadă de ajustare este foarte scurtă, de ordinul minutelor, în comparație cu cea de a doua perioadă de ordinul orelor, în care valoarea vitezei de polimerizare rămîne constantă. Rezultă, prin urmare, că majoritatea cantității de polimer provine din perioada de polimerizare în regim staționar, avînd în vedere faptul că, în mod practic, procesele de polimerizare se conduc pe perioade totale de timp de 2—10 ore, cel mai uzual între 3—6 ore.

În procesele de polimerizare în flux continuu, la valori constante ale parametrilor cinetici, nu are loc variația vitezei de polimerizare.

După cum se cunoaște, viteza de reacție este descrisă de ecuații cinetice corespunzătoare atît perioadei de variație cît și perioadei staționare în care viteza se menține constantă [14, 15]. Deoarece activitatea orară reprezintă o valoare medie a vitezei de reacție și datorită faptului că perioada de polimerizare în regim staționar este majoritară, furnizînd majoritatea cantității de polimer, se poate considera cu o bună aproximație că activitatea, respectiv viteza medie de polimerizare, depinde de parametrii cinetici ai acestei perioade. Pentru această perioadă, în care viteza de reacție este constantă ecuația cinetică are forma [9, 16]:

$$V_c = A \cdot e^{-\frac{E}{R.T.}} P.G. \qquad (1)$$

în care:

V_c este viteza de polimerizare în regim staționar, respectiv viteza medie de polimerizare, g polimer/h;
A — factor preexponențial;
E — energia de activare la formarea complexului de tranziție, 10 kcal/mol.
R — constanta gazelor, 1,98 cal./mol. K;
T — temperatura la care are loc polimerizarea, K;
P — presiunea parțială a monomerului, atm;
G — cantitatea de $TiCl_3$, g.

Din această ecuație, se poate scoate valoarea factorului preexponențial:

$$A = \frac{V_c}{e^{-\frac{E}{R.T.}} P.G.} \qquad (2)$$

cu semnificația g polimer/g $TiCl_3$ h. atm.

Se observă că valoarea factorului preexponențial A, rezultă prin raportarea cantității orare de polimer, la toți parametrii cinetici, deci va exprima activitatea în mod complet. Față de modurile de exprimare uzuală a activității valoarea factorului preexponențial A ilustrează complect activitatea, deoarece se raportează și la temperatură.

În condiții identice, de polimerizare diferitele mostre de $TiCl_3$ pot prezenta activități diferite numai datorită diferenței între suprafețele specifice. Prin urmare, valoarea unui catalizator pe bază de $TiCl_3$ cristalină, exprimată ca activitate, depinde de mărimea suprafeței specifice.

Cantitatea de $TiCl_3$, G, care intervine în ecuația (2), va prezenta o suprafață totală S, în funcție de suprafața specifică s, respectiv se va obține $S = G.s$. Înlocuind în ecuația (2) termenul G cu S se va obține un factor preexponențial avînd semnificația g polimer/m^2 h·atm. Pentru mai multă claritate, se va nota acest factor preexponențial cu A_0. Se observă evident că între cei doi factori preexponențiali există relația $A = A_0 s$.

Luînd în considerare valorile factorilor preexponenţiali A şi A_0 se poate face o evaluare şi comarare corectă a catalizatorilor deoarece:

— Factorul preexponenţial permite compararea corectă a diverselor mostre de catalizatori, indiferent de condiţiile de polimerizare. Acest factor depinde direct de suprafaţa specifică a catalizatorului care diferenţiază diversele mostre de catalizatori pe bază de $TiCl_3$ cristalină.

— Factorul preexponenţial A_0 nu depinde de suprafaţa specifică. Ţinînd cont de cele discutate mai înainte în legătură cu mecanismele de reacţie, rezultă în mod evident că valoarea acestui factor va depinde numai de numărul de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafaţă. În mod teoretic, în urma interacţiunii cu cocatalizatorul ar trebui să rezulte un număr de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafaţă identic pentru toate tipurile de catalizatori pe bază de $TiCl_3$. Prin urmare, valoarea factorului preexponenţial A_0 ar trebui teoretic, să fie constantă indiferent de tipul de catalizator. Acest lucru s-ar putea realiza practic, numai dacă diversele tipuri de catalizatori ar fi puşi să acţioneze în procese de polimerizare efectuate în condiţii absolut identice din punct de vedere al gradului de puritate a mediului de reacţie. Se observă deci că factorul preexponenţial A_0 reprezintă un criteriu de apreciere a acurateţei.

Din punct de vedere practic, numărul de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafaţă, de care depinde viteza de polimerizare, este influenţat de: natura şi concentraţia cocatalizatorului; raportul cocatalizator/catalizator; gradul de puritate al mediului de reacţie. După cum se cunoaşte viteza de polimerizare depinde de concentraţia compusului organometalic [9, 14, 17] pînă la o valoare a acesteia de circa 20 m mol/l şi o valoare a raportului Al/Ti de pînă la circa 4, valori peste care viteza de polimerizare rămîne practic constantă. Deoarece în practică se lucrează la valori ale concentraţiei cocatalizatorului şi a raportului Al/Ti mai mari decît cele indicate, în ecuaţia cinetică (1) nu s-a mai introdus şi termenii respectivi. În afară de viteza de polimerizare, natura cocatalizatorului influenţează şi randamentul în polimer stereoregulat [18, 19]. În practică se folosesc uzual drept cocatalizatori, trietilaluminiul (TEA), respectiv $(C_2H_5)_3Al$ şi monoclorura de dietilaluminiu (MCDA) respectiv $(C_2H_5)_2AlCl$. În cursul acestei lucrări ne vom referi numai la aceşti compuşi drept cocatalizatori.

Legat de natura cocatalizatorului, este de notat faptul că în general TEA în complex catalitic cu $TiCl_3$, conduce la viteze de polimerizare de circa 3 ori mai mare decît în cazul MCDA. În schimb randamentul în polimer stereoregulat este mai redus, respectiv circa 65—70% în cazul folosirii TEA, faţă de 85—91% în cazul folosirii MCDA. În practică însă, la polimerizarea propilenei se folosesc diferiţi activatori donori de electroni în scopul măririi stereospecificităţii, complexele catalitice fiind constituite din $TiCl_3$ + cocatalizatori + donor de electroni ca activator. În acest mod şi în cazul folosirii TEA, randamentele în polimer stereoregulat sînt ridicate la valori de peste 80%.

În general donorii de electroni reacţionează preferenţial cu centrii de polimerizare nespecifici [20, 21, 22], rezultatul concretizîndu-se prin mărirea randamentului în polimer stereoregulat şi eventual printr-o scădere a vitezei de polimerizare în urma reducerii numărului de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafaţă.

O altă cauză care poate duce la scăderea numărului de centrii de polimerizare, deci şi a valorilor factorilor preexponenţiali A_0 şi A, constă în prezenţa hidrogenului folosit uzual ca regulator al masei moleculare medii. În cazul propilenei însă, după unii autori [22, 23] acesta joacă numai rolul de agent de transfer şi nu duce la scăderea vitezei de polimerizare. Sînt indicaţii că la valori ale presiunii parţiale de H_2 de pînă la 10% şi în medii de reacţie constituite din hidrocarburi saturate, în special *n*-heptanul, hidrogenul măreşte chiar viteza de polimerizare [7].

În cazul catalizatorilor cu suprafeţe specifice relativ mari, peste 30 m^2/g, se poate produce în mediul de reacţie o aglomerare parţială a cristalelor foarte mici şi ca urmare o scădere a suprafeţei specifice. Aparent valoarea lui A şi deci şi a lui A_0 poate să scadă în acest mod.

În fine, scăderea numărului de centri de polimerizare pe unitatea de suprafaţă poate fi provocată şi de natura şi concentraţia în mediul de reacţie a unor impurităţi, cum ar fi de exemplu oxigenul, apa şi unii compuşi ai sulfului.

Rezultă deci, din cele discutate, că, în mod practic, valoarea factorului preexponenţial A_0 nu va putea fi constantă pentru diferite mostre de catalizatori, iar ca mărime, se poate situa şi sub valorile maxime posibile.

Rezumînd cele arătate, se deduce evident că valoarea factorului preexponenţial A are un caracter sintetic reflectînd în primul rînd mărimea suprafeţei specifice, ca o caracteristică structurală a catalizatorului, determinantă pentru activitate şi în al doilea rînd, acei factori care influenţează numărul de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafaţă, număr de care depinde valoarea factorului preexponenţial A_0. Datorită acestui fapt, factorul preexponenţial A permite, după cum s-a mai subliniat, evaluarea şi compararea catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$, chiar fără a cunoaşte valoarea lui A_0. În ceea ce priveşte factorul preexponenţial A_0, acesta se va putea calcula numai în cazul că se cunoaşte suprafaţa specifică şi va furniza indicaţii privind randamentul de folosire a suprafeţei catalizatorului.

Majoritatea autorilor indică pentru activitate valori maxime cuprinse între 0,5—1 g polimer/m^2 h·atm. la temperatura camerei. La aceste valori corespunde un factor preexponenţial A_0 de:

$$A_0 = \frac{0{,}5 \div 1}{e^{-\frac{10.000}{1{,}98 \cdot 298}}} \simeq 1{,}08 \cdot 10^7 \div 2{,}16 \cdot 10^7 \text{ g polimer/m}^2\text{h.atm.}$$

Deoarece $A = A_0 s$, rezultă că pentru catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină, cu suprafaţa specifică între 5—100 m^2/g, valoarea maximă posibilă a factorului preexponenţial A va fi cuprinsă între: $1{,}08 \times 10^7 \times 5 \div 2{,}16 \times 10^7 \times 100 = 5{,}40 \times 10^7 \div 2{,}16 \times 10^9$ g/polimer/g $TiCl_3$·h·atm.

În practică, în general, nu se pot obţine valori ale suprafeţei specifice mai mari de 100 m^2/g, deci pentru

Tabelul 2

Nr. crt.	Natura catalizatorului	Suprafața specifică, m^2/g	Natura cocatalizatorului	Condiții de polimerizare			Activitate				A	A_0	Suprafață specifică probabilă, m^2/g
				presiune monomerizare, atm	temperatură de polimerizare, °C	durata polimerizării, h	g polimer / g Ti	g polimer / g $TiCl_3$	g polimer / g$TiCl_3$h.	g polimer / g$TiCl_3$.h.atm			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Brevet R.F.G. 2635163—1977	13	MCDA	5	70	4	7342	2280,10	570,02	114,00	$2,68.10^8$	$2,06.10^7$	12,4—24,8
2	Brevet Belgia 826220—1975	—	MCDA[1]	6	55	2	5995	1861,80	930,90	155,15	$7,15.10^8$	—	33—66
3	Brevet R.F.G. 2213086—1971	—	MCDA	10,3	60	3	5822	1808,07	602,70	58,50	$2,14.10^8$	—	10—20
4	Brevet Japonia 60182—1973	—	MCDA[1]	5	70	1,8	3671	1140,06	633,40	126,70	$2,98.10^8$	—	13,8—27,6
5	Brevet Japonia 51377—1974	—	MCDA[1]	2	75	2	2431	754,96	377,50	188,75	$3,60.10^8$	—	16,6—33,2
6	Brevet R.S.R. 57035	—	MCDA[1]	5	70	2	1127	350,00	175,00	35,00	$8,23.10^7$	—	3,8—7,6
7	Brevet R.S.R. 53315	—	TEA[1]	1	55	5	399	123,90	24,80	24,80	$1,14.10^8$	—	5,3—10,6
8	Brevet R.S.R. 53315	—	TEA	1	55	3	363,50	112,90	37,60	37,60	$1,73.10^8$	—	8—16
9	Brevet Japonia 85930—1970	—	MCDA[1]	1	70	2	276,30	85,80	42,90	42,90	1.10^8	—	4,6—8,2
10	Brevet Japonia 85930—1970	—	MCDA	1	70	2	65,70	20,40	10,20	10,20	$2,40.10^7$	—	1,1—2,2
11	Proba ipotetică	30	MCDA	10	70	4	32.844	10200	2550	255	6.10^8	2.10^7	30
12	Proba ipotetică	30	MCDA	10	70	4	21.348	6630	1657,50	165,75	$3,90.10^8$	$1,30.10^7$	30
13	Proba ipotetică	30	MCDA	10	70	4	13.962	4336	1084	108,40	$2,55.10^8$	$8,50.10^6$	30
	Proba ipotetică	25	MCDA	2	50	3	1569	487,20	162,40	81,20	$4,75.10^8$	$1,9.10^7$	25
	Proba ipotetică	15	MCDA	5	60	4	5010	1556	389	77,80	$2,85.10^8$	$1,9.10^7$	15
	Proba ipotetică	10	MCDA	10	75	3	9621	2988	996	99,60	$1,90.10^8$	$1,9.10^7$	10

...ceste cazuri s-au folosit donori de electroni ca activatori.
...le, randamentul în polimer stereoregulat a fost de peste 80%.

catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ cristalină nu se va putea depăşi valoarea de $2{,}16\times10^9$ pentru factorul preexponenţial A. Acest aspect derivă din faptul că divizarea cristalelor de $TiCl_3$ nu se poate face mai mult decît unitatea celulară care cuprinde 6 atomi de Ti [8]. Teoretic, dacă $TiCl_3$ ar fi dispusă în întregime, într-un strat monomolecular cu structura identică celui din stratul de suprafaţă a cristalelor, s-ar obţine suprafaţa specifică maximă teoretică de:

$$\frac{6\cdot10^{23}}{154{,}26\times5{,}3\cdot10^{18}}=734\ m^2/g\cdot TiCl_3$$

În cazul unui catalizator cristalin, avînd o suprafaţă specifică maximă posibilă de 100 m^2/g, lucrînd la 70°C şi 10 atm presiune parţială de monomer, condiţii tehnologice uzuale în instalaţiile industriale, se va obţine o activitate cuprinsă între:

$$1{,}08\cdot10^7\times100\times e^{-\frac{10.000}{1{,}98\times343}}\times10\div2{,}16\cdot10^7\times100\times$$
$$\times e^{-\frac{10.000}{1{,}98\times343}}\times10\cong4600\div9200\ \text{g polimer/g}\ TiCl_3\cdot h$$

În mod uzual, catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ au suprafeţe cuprinse între $5\div50$ m^2g. În cazul unui catalizator uzual considerat foarte bun, cu o suprafaţă specifică de 50 m^2/g, în aceleaşi condiţii de polimerizare activitatea, va fi cuprinsă între $2300\div4600$ g polimer·g $TiCl_3$·h. La un timp de staţionare în reactoare de circa 4 ore s-ar obţine o productivitate cuprinsă între: $2300\times4\div4600\times4=9200g\div18\,400$ g polimer/g $TiCl_3$.

Practic însă, deseori se obţin valori ale factorului preexponenţial A_0 sub $1{,}08\times10^7$ datorită îndeosebi impurităţilor prezente în mediul de polimerizare; prin urmare şi valoarea factorului preexponenţial va fi diminuată şi deci şi valoarea activităţii exprimată într-unul din modurile indicate. Apare evident faptul că activitatea reală a unui catalizator pe bază de $TiCl_3$ va putea fi pusă în evidenţă, în mod integral, numai în contextul unor condiţii de polimerizare optime, în special la un nivel cît mai scăzut al impurităţilor.

Pentru a exemplifica posibilitatea evaluării şi comparării catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ cristalină s-a luat în considerare o serie de catalizatori indicaţi în tabelul 2. În acest tabel sînt date:

— provenienţa catalizatorului (nr. brevetului) şi condiţiile de polimerizare. Se dau, de asemenea, activităţile exprimate în modurile arătate mai înainte precum şi valorile calculate ale factorilor preexponenţiali A şi A_0. Ordonarea catalizatorilor s-a făcut în mod deliberat pe baza valorilor productivităţilor — g polimer/g $TiCl_3$ — în scopul de a se evidenţia totala neconcordanţă între acest mod de evaluare şi activitatea reală a acestora, ilustrată corect de valorile factorului preexponenţial A. Exceptînd proba nr. 1, nu s-au dat valorile suprafeţelor specifice din lipsă de date. În tabel se mai dă şi un catalizator, avînd 30 m /g, suprafaţa specifică dar care a fost supus polimerizării în 3 condiţii diferite de puritate a mediului de reacţie (nr. 11, 12 şi 13), în primul caz (nr. 11) gradul de puritate fiind foarte avansat.

Examinînd datele din acest tabel se constată următoarele:

— productivitatea (col. 7) nu poate fi folosită ca mod de exprimare a activităţii independent de parametrii cinetici, prin urmare nu poate fi folosită la evaluarea şi compararea catalizatorilor. De exemplu catalizatorul indicat la poz. nr. 1 are o productivitate de 7 342 g polimer/g Ti, aproximativ dublă faţă de cea a catalizatorului de la poz. 4 cu 3 671 g polimer/g Ti. Dacă s-ar lua aceste cifre în considerare s-ar trage concluzia eronată că primul catalizator este superior celui de al doilea. În realitate se vede că sînt aproximativ de aceeaşi valoare, conform valorilor A, cel de la nr. 4 fiind ceva mai bun. Diferenţele de valori ale productivităţilor se observă că se datoresc în acest caz în principal duratelor de polimerizare diferite;

— activitatea exprimată sub forma g polimer/g $TiCl_3$·h·atm. (col. 10) este una dintre cele mai uzuale forme de exprimare, însă, deşi se ţine cont atît de durata de polimerizare, cît şi de concentraţia monomerului — respectiv presiunea parţială — nu este completă, căci nu se ţine cont de temperatura la care are loc polimerizarea. Spre exemplu conform acestei evaluări, catalizatorul nr. 9 este mai activ decît nr. 8, în realitate însă situaţia este inversă după cum se observă pe baza valorilor A. Acest fapt apare normal, dacă se ţine seama de valoarea temperaturilor. Un alt exemplu în acest sens, îl constituie catalizatorii nr. 2 şi 5. Conform activităţilor exprimate ca în coloana 10 ar rezulta ca fiind mai activ catalizatorul nr. 5. În realitate catalizatorul nr. 2 are o activitate aproape dublă, conform valorilor A, acest lucru apărînd de asemenea clar, dacă se ţine cont de valoarea temperaturilor;

— la poz. 11 se indică un catalizator ipotetic avînd o suprafaţă specifică de 30 m^2/g, posibilă în practică. Se vede că lucrînd în condiţii de puritate diferite (poz. 12 şi 13) activitatea raportată la m^2 deci şi valorile A_0, se vor modifica, iar drept urmare, deşi este vorba de acelaşi catalizator, se vor obţine valori diferite ale A, deci activităţi diferite. Acest aspect este frecvent întîlnit în practică. Evident că acest lucru devine cunoscut numai dacă se indică şi suprafeţele specifice.

Dacă însă se vor lua trei mostre diferite de catalizatori (nr. 14, 15 şi 16) cu suprafeţe diferite şi se vor folosi în condiţii de polimerizare identice, în ce priveşte puritatea şi alte condiţii care pot influenţa densitatea centrilor de polimerizare pe unitatea de suprafaţă (valori identice pentru A_0), evident că activităţile vor fi direct proporţionale cu valorile suprafeţelor specifice, după cum se vede din valorile A.

Deoarece în majoritatea cazurilor nu se indică suprafeţele specifice, nu se pot calcula valorile A_0 deci nu se poate ştii dacă polimerizarea s-a efectuat în condiţii optime. În general însă se lucrează în condiţii de puritate suficient de bune, astfel încît valorile A_0 rezultate sînt cuprinse între $1{,}08\times10^7$ pînă la $2{,}16\times10^7$. Luînd în considerare aceste valori se pot aprecia suprafeţele specifice.

Deoarece în cazul catalizatorilor indicaţi în tabelul 1 nu au existat date privind suprafeţele specifice, cu excepţia catalizatorului nr. 1, în col. nr. 13 se indică limitele între care se situează probabil suprafeţele specifice, valori calculate pe baza valorilor A_0 indicate.

Concluzii

Luînd în considerare valorile factorilor preexponenţiali A şi A_0 se pot evalua şi compara în mod practic activităţile catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ la polimerizarea propilenei.

Acest lucru este posibil deoarece valorile acestor factori nu depind de parametrii cinetici.

Se constată că în cazul catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ cristalină valoarea factorului preexponențial A depinde numai de mărimea suprafeței specifice și de numărul de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafață, adică tocmai de acele caracteristici care determină nivelul activității la valori oarecare ale parametrilor cinetici.

Deoarece valoarea factorului preexponențial A_0 ilustrează activitatea catalizatorilor raportată la unitatea de suprafață, aceasta va depinde numai de numărul de centrii de polimerizare pe unitatea de suprafață și, prin urmare, de acei factori care influențează acest număr.

Bibliografie

1. Natta, G. și Pasquon, I., Advan. Catalysis **9**, 1959.
2. Wesslan, H., Macromol. Chem. **26**, 1958, p. 102.
3. Boor. Jr., J., J. Polym. Sci. Cl, 1963, p. 257.
4. Arlman, E. J., J. Catalysis **3**, 1964, p. 89.
5. Cosee, P., in The Stereochemistry of Makromolecules, Ed. A. D. Ketley-Marcel Dekker Inc., New York, 1967, vol. 1, p. 145.
6. Keii, T. și Akiyama, T., Nature, **76**, 1964, 203.
7. Keii, T., Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization-Kodansha, Tokyo and Chapman & Hall, London, 1972.
8. Natta, G., Corradini, P. și Allegra G., Rend. Accad. Naz. Lincei **26**, (8), 1959, p. 155.
9. Ingberman, A., K., Levine, I. J. și Turbett, R. J., J. Polym. Sci. Al, **4**, 1966, p. 2781.
10. Kohn, E., Schuurmans, H. I., Cavender, I. V. și Mendelson, R. A., J. Polym, Sci., **58**, 1962, p. 681.
11. Bukatov, G. D. și colab., Makromol. Chem., **178**, 1977, p. 953.
12. Keii, T., Nature, **202**, 1964, p. 1331.
13. Kissin, Yu. V., Mezhikovsky, S. M. și Chirkov, N. M., Europ. Polym. J., **6**, 1970, p. 267.
14. Keii, T., Soga, K. și Saiki, J. Polym. Sci. C1, **6**, 1967, p. 1507.
15. Ambroz, J., Osecky, P., Mejzlik, J. și Omrik, O., J. Polym. Sci. C1, **6**, 1967, p. 423.
16. Natta, G. și Pasquon, I., Advan. Catalysis, **11**, 1959, 1.
17. Schnecko, H., Reinmoller, M., Weirauch, K., și Kern, W., J. Polym. Sci. C4, 1963, p. 71.
18. Danusso, F., J. Polym. Sci. C4, 1964, p. 1497.
19. Natta, G., Pasquon, I., Zambelli, A. și Gatti, G., J. Polym. Sci., **51**, 1961, p. 387.
20. Hoeg, D. F., Liebman, S. și Schubert, L., J. Org. Chem. **28**, 1963, p. 1554.
21. Boor Jr., J., J. Polym. Sci. À3, 1965, p. 995.
22. Grievson, B. M., Makromol. Chem. **84**, 1965, p. 93.
23. Hoffman, A. S., Vries, B. A. și Condit, P. C., J. Polym. Sci. C4, 1963, p. 109.

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 31. Transurane, Teil B 1: Die Metalle — Band 38. Transurane, Teil B 2: Binäre Legierungssysteme 1 — Band 39. Transurane, Teil B 3: Binäre Legierungssysteme 2.

Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediția a 8-a. Vol. 31. **Transurane,** partea B 1, **metalele** — vol. 38. **Transurane,** partea B 2, **aliaje binare** 1 — vol. 39. **Transurane,** partea B 3, **aliaje binare 2.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976—1977.

Importanța elementelor transuranice, legată în primul rînd de problema energiei atomice, este mereu actuală. Descoperite cu 35 ani în urmă, primele elemente transuranice au avut un impact formidabil nu numai asupra științei chimice, dar au pătruns și în domeniul industrial. Plutoniul și-a cîștigat o proastă reputație ca element component al bombei atomice, dar energia înmagazinată în nucleul său poate fi eliberată și în mod controlat, folosită în scopuri pașnice. Se speră că nevoile de energie ale omenirii vor putea fi satisfăcute cu ajutorul acestui element pe perioade de multe secole de acum înainte.

Datorită circumstanțelor arătate, ca și a interesului pur științific pe care elementele transuranice îl prezintă pentru fizician și chimist, aceste elemente au fost studiate deosebit de intens. Mai ales plutoniul este mai bine cunoscut decît multe alte elemente „clasice". Literatura a devenit extrem de vastă și cantitatea de informații acumulate imensă, încît o singură persoană cu greu ar mai putea-o urmări. De aceea a fost necesar să se întreprindă efortul de a concentra în cîteva volume tot ce se știe despre aceste elemente. Institutul Gmelin și-a propus deci să inițieze în cadrul tratatului Gmelin o serie de volume, cu titlul generic „Transurane". La acest efort au participat specialiștii de la Centrul de Cercetări Nucleare de la Karlsruhe (R.F.G.), Institutul European pentru Transurane (Karlsruhe) și Laboratorul de Cercetări pentru Transurane de la Oak Ridge National Laboratory (S.U.A.).

Structura seriei „Transurane" este următoarea: părțile: A 1—2 tratează elementele (din punct de vedere istoric, structura și proprietățile nucleelor și a atomilor, izotopii, spectrele, aplicațiile, prelucrarea combustibilului nuclear, problemele de securitate în mînuire, proprietățile biologice, prelucrarea tehnică); părțile B1 — B3 tratează metalele și aliajele (în special ale neptuniului și plutoniului); partea C compușii anorganici, combinațiile complexe și derivații organometalici; părțile D 1 și D 2-chimia elementelor transuranice în soluție, reacțiile de precipitare și coprecipitare, extracția cu solvenți neapoși, chimia transuranelor în solvenți organici, reacțiile de schimb ionic și soluțiile în săruri topite. Pînă în prezent au apărut (în următoarea ordine cronologică) părțile „Transurane C" (vol. 4 în seria de suplimente), „Transurane A 1—I, A—1—II și A—2" (părțile 7a, 7b și 8 în seria de suplimente) și „Transurane D 1 și D 2" (volumele 20 și 21 din seria de suplimente).

Părțile B—1, B—2 și B—3 recenzate aici încheie seria de volume dedicate elementelor transuranice.

Partea B 1 aduce date despre neptuniu, plutoniu și în măsură mai redusă despre elementele Am, Cm, Bk, Cf, Es și Fm în stare metalică. Pentru neptuniu și plutoniu se citează date complete despre preparare și purificare, structură cristalină, modificații cristaline, proprietăți termice și mecanice (densitate, coeficienți de dilatare, proprietăți electrice, călduri specifice și transformări de fază, alte date termodinamice, presiuni de vapori, conductibilități termice), reacții chimice (cu oxigenul, apa, acizii, solvenții etc.), metalografie. Pentru elementele Am — Cf se cunosc mult mai puține date de acest gen, iar pentru Es și Fm cunoștințele sînt foarte reduse. Fermiul nu a fost de fapt obținut în stare de solid metalic, ci doar sub formă de vapori ai metalului, în cantitate infimă, pentru studii de comportare magnetică.

Partea B 2 tratează aliajele binare ale neptuniului cu metale alcaline, Ca, La, U, Pu, Am, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Be, Cd, Hg, Al și Sb, apoi aliajele plutoniului cu Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Ac, Th, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re. Se dau diagrame de faze, curbe de variație ale diferitelor proprietăți în funcție de compoziție.

Partea B 3 continuă cu aliajele plutoniului cu Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, aliajele Am, Cm, și foarte puțin despre aliajele elementelor transcurice (numai cu Li și Hg).

Pentru fiecare aliaj se dau detaliat toate datele cunoscute și accesibile (preparări, diagrame de faze, transformări de faze, proprietăți termodinamice și fizice, comportare chimică).

Autorii au folosit nu numai literatura publicată în revistele de specialitate, dar au avut acces și citează surse de informație de circulație restrînsă (rapoarte interne ale diferitelor laboratoare și firme specializate, de ex. Oak Ridge și Los Alamos din S.U.A., etc.) care conțin date ce nu au mai fost puse pînă acum la dispoziția oamenilor de știință.

Este neîndoielnic că nici o altă carte sau monografie despre elementele transuranice (de altfel puține la număr în literatura de specialitate) nu conține bogăția și diversitatea de date prezentate detaliat în aceste volume ale tratatului Gmelin. Specialiștii interesați vor găsi în ele toate informațiile accesibile la ora actuală despre elementele transuranice.

I. HAIDUC

DAN MUNTEANU
SONIA TURCU

Calculul parametrilor cinetici ai reacției de descompunere termică a copolimerilor etilenei cu acetatul de vinil*

D.C. 678.742.2 – 134.453.2

The kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of ethylene — vinyl acetate random copolymers have been determined by using the results obtained through thermogravimetric analysis under thermogravimetric — dynamic conditions. Using Coats-Redfern and Fuoss methods, the order of reaction, the activation energy and the frequency factor have been determined. The values obtained with the two methods are in good agreement. The activation energy and the frequency factor do not depend on the vinyl acetate content of the studied copolymers (19—40%).

În lucrările anterioare s-a studiat descompunerea termică a copolimerilor grefați ai polietilenei cu acetatul de vinil și a copolimerilor statistici ai etilenei cu acetatul de vinil (EAV) [1—3]. În această lucrare, pe baza rezultatelor furnizate de analiza termogravimetrică, utilizînd două metode diferite, s-au calculat parametrii cinetici ai reacției de descompunere termică a copolimerilor EAV: ordinul de reacție, energia de activare, factorul preexponențial și constanta vitezei de reacție.

Partea experimentală

S-a studiat o serie de tipuri comerciale (Evaflex) ale firmei Mitsui Polychemical (Japonia), produse prin procedeul de copolimerizare radicalică la înaltă presiune a etilenei cu acetatul de vinil, avînd un conținut în acetat de vinil copolimerizat (% AV) de 19—40%, determinat prin analiză chimică [4] sau prin spectroscopie în IR [5].

Descompunerea termică a copolimerilor EAV s-a efectuat în mediu inert (curent N_2, 8 l/h), utilizînd o termobalanță Mettler 810 prevăzută cu un termocuplu Pt-PtRh (10%), cu o viteză constantă de încălzire de 4°C/min, greutatea probei luate în lucru fiind de circa 100 mg. Examinînd termogramele dinamice ale copolimerilor EAV avînd diferite %AV (fig. 1) se constată o comportare similară. Deși descompunerea lor începe la 250°C, pierderi în greutate sesizabile apar de-abia la 275°C, dar pînă la 300°C ele sînt relativ mici. În intervalul 300—350°C descompunerea se accentuează, astfel că pierderile în greutate cresc brusc, fiind cu atît mai mari cu cît % AV este mai mare. La circa 350°C apare un punct de inflexiune, astfel că în intervalul următor pînă la 400°C pierderile în greutate sînt mici, termogramele prezentînd un palier. Peste 400°C pierderile în greutate cresc brusc, datorită scindării catenei hidrocarbonate.

Studiind primul domeniu de temperatură (275—350°C), s-a demonstrat că descompunerea termică se produce prin scindarea grupelor acetoxi și degajarea acidului acetic, astfel că s-a putut elabora o metodă cantitativă de determinare a acestuia [1]; pierderea în greutate fiind proporțională cu % AV.

Curbele DTG au arătat că la 300°C viteza de descompunere a grupelor acetoxi este maximă, iar la temperatura de 350°C, corespunzătoare punctului de inflexiune al termogramelor, scindarea lor este practic terminată.

Datele furnizate de analiza termogravimetrică, cromatografia de piroliză și spectroscopia în infraroșu au permis propunerea unui mecanism de reacție [2]. Descompunerea grupelor acetoxi este favorizată de tendința lor de a forma, prin intermediul unei legături de hidrogen, un inel tranzitoriu de 6 atomi, care se descompune termic, eliminînd acidul acetic, conform următoarei reacții:

$$—CH_2—CH(OCOCH_3)— \rightarrow —CH=CH— + CH_3COOH$$

Rezultate și discuții

Descompunerea termică a copolimerilor EAV reprezintă cazul reacțiilor de descompunere termică a solidelor, cu eliminarea unui compus volatil, conform reacției (1):

$$a\ A_{(s)} \rightarrow b\ B_{(s)} + c\ C_{(g)} \qquad (1)$$

cînd se observă o scădere a greutății inițiale a probei solide. Metodele termogravimetrice pot fi, deci, aplicate copolimerilor EAV, prin descompunerea termică a acestora formîndu-se un component volatil, acidul acetic, care se degajă, astfel că greutatea probei scade, iar pierderile în greutate cresc cu creșterea temperaturii (fig. 1).

Există o serie de metode de evaluare a parametrilor cinetici, prin intermediul metodei termogravimetrice, o trecere în revistă a acestora fiind efectuată de către Schneider [6]. Metodele termogravimetrice pot fi izoterme sau neizoterme, acestea din urmă prezentînd avantajul posibilității de identificare a diferitelor etape ale reacțiilor în sistemul solid-gaz, precum și pe acela că este suficientă utilizarea unei singure determinări pentru fiecare probă.

Dintre metodele termogravimetrice pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacției de descompunere termică a copolimerilor EAV, în această lucrare se utilizează metodele Coats-Redfern [7]

* Lucrarea a fost susținută la cel de-al II-lea Microsimpozion de macromolecule, Iași, 1977.

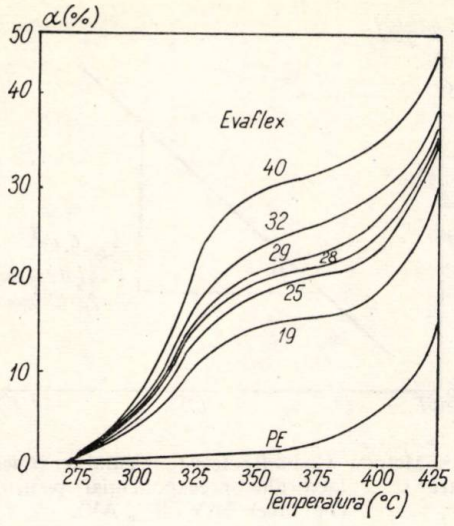


Fig. 1. Termogramele dinamice ale copolimerilor EAV (N_2 8 l/h, 4°C/min).

şi Fuoss [8]; se folosesc rezultatele furnizate de termogramele dinamice, obţinute deci în condiţiile unei descompuneri neizoterme.

Metoda Coats-Redfern [7] consideră că în reacţia (1) viteza de dispariţie a componentului iniţial A poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$d\alpha/dt = k\,(1-\alpha)^n \qquad (2)$$

unde:

α este fracţiunea de component A descompusă la timpul t ($\alpha = 1 - W_t/W_0$):
W_t — greutatea probei la timpul t;
W_0 — greutatea iniţială a probei;
n — ordinul de reacţie;
k — constanta de viteză, dată de ecuaţia (3);

$$k = Ze^{-E/RT}; \qquad (3)$$

Z fiind factorul preexponenţial sau factorul de frecvenţă, min.$^{-1}$;
E — energia de activare a reacţiei, kcal/mol;
R — constanta universală a gazelor 1,986 cal/ /grad mol;
T — temperatura de reacţie, K.

În cazul în care se lucrează cu o viteză de încălzire constantă:

$$a = dT/dt \qquad (4)$$

a fiind viteza de încălzire, grade/min, combinînd ecuaţiile (2), (3) şi (4), se obţine ecuaţia (5):

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z}{a}\int_0^{T} e^{-E/RT}\,dT \qquad (5)$$

Rezolvînd termenul stîng al ecuaţiei (5) se obţin două soluţii diferite, în funcţie de valoarea ordinului de reacţie:

$\dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$ pentru orice valoare a ordinului de reacţie cu excepţia $n = 1$, şi:

$-\log(1-\alpha)$ pentru $n = 1$.

În ambele cazuri, termenul drept al ecuaţiei (5) are aceeaşi rezolvare:

$$\frac{ZRT^2}{aE}\,(1-2RT/E)\,e^{-E/RT}$$

După logaritmare se obţin următoarele ecuaţii:

$$\log\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \log\frac{ZR}{aE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}3RT} \qquad (6)$$

pentru orice valoare a ordinului de reacţie, cu excepţia $n = 1$, şi:

$$\log\left(-\log\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right) = \log\frac{ZR}{aE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}3\,RT} \qquad (7)$$

pentru $n = 1$.

Reprezentînd expresia:

$$\log\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) \qquad (8)$$

dacă n diferă de 1, sau expresia:

$$\log\left(-\log\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right) \qquad (9)$$

dacă $n = 1$, în funcţie de $1/T$, cu condiţia alegerii corecte a ordinului de reacţie, se obţine o dreaptă avînd panta $-E/2{,}3RT$, expresia $\log ZR/aE(1-2RT/E)$ fiind practic constantă, deoarece la reacţiile de descompunere termică a polimerilor E/RT are o valoare mai mare decît 20, astfel că termenul $2RT/E$ din paranteză poate fi neglijat faţă de unitate.

Ecuaţiile pot fi aplicate printr-o simplă tehnică grafică. În cazul cineticii de descompunere, conform reacţiei (1), există justificări teoretice pentru ordine de reacţie 0, 1/2, 2/3 şi 1. Utilizînd în expresia (8) valorile 0, 1/2 şi 2/3 ale ordinului de reacţie, iar în expresia (9) valoarea 1 şi reprezentîndu-le în funcţie de $1/T$, se observă la care din valorile ordinului de reacţie reprezentarea este liniară. Acest mod de lucru permite o determinare uşoară a ordinului de reacţie, deoarece metoda care calculează atît energia de activare, cît şi ordinul de reacţie este mult mai complicată şi prezintă o serie de dezavantaje [9].

După efectuarea calculelor necesare, în figura 2 s-au reprezentat grafic valorile obţinute în funcţie de $1/T$, pentru o probă de copolimer EAV cu 40 % AV, constatîndu-se că se obţine o dreaptă doar în cazul în care ordinul de reacţie este 1. Aceasta înseamnă că în reacţia de descompunere termică a grupelor acetoxi, toate grupele nescindate au aceeaşi proba-

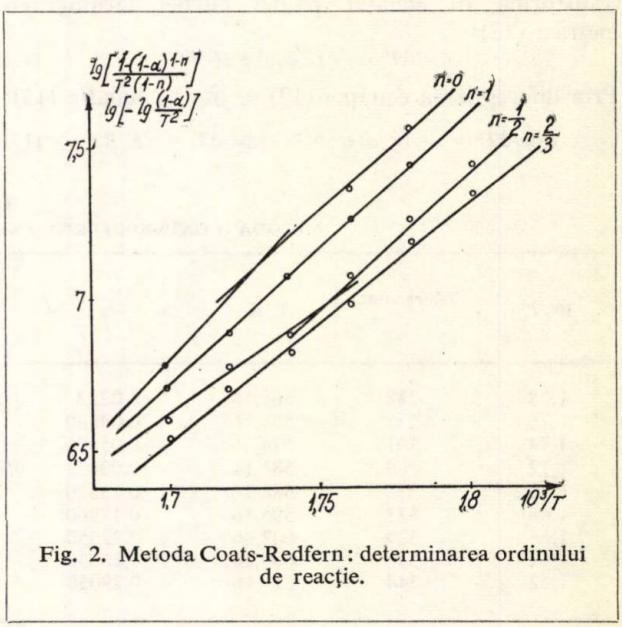


Fig. 2. Metoda Coats-Redfern: determinarea ordinului de reacţie.

bilitate de descompunere de la începutul pînă la sfîrşitul reacţiei.

Stabilindu-se că ordinul de reacţie este 1, s-a utilizat formula corespunzătoare acestuia: ecuaţia (7), calculele fiind efectuate în domeniul de temperatură caracteristic scindării grupelor acetoxi, şi anume 275—350°C. În tabelul 1 se exemplifică modul de calcul, pentru un copolimer EAV cu 40 % AV.

În intervalul de temperatură în care se produce scindarea grupelor acetoxi, pe baza termogramelor dinamice reprezentate în figura 1, s-au determinat pierderile în greutate $(1 - \alpha)$ corespunzătoare mai multor temperaturi. Efectuînd succesiunea de calcule necesare (prezentate în tabelul 1), s-a determinat pentru fiecare valoare a lui $1/T$ valoarea expresiei $\log(-\log(1-\alpha)/T^2)$, devenind astfel posibilă reprezentarea grafică a acesteia în funcţie de $1/T$.

În figura 3 este exemplificată această reprezentare, pentru acelaşi tip de copolimer EAV cu 40 % AV. Din panta dreptei se calculează energia de activare, iar din ordonata la origine, cunoscînd deja valoarea energiei de activare, se calculează factorul preexponenţial. În mod similar s-a procedat şi la celelalte probe de copolimeri EAV.

Cea de-a doua metodă utilizată pentru calculul parametrilor cinetici ai reacţiei de descompunere termică a copolimerilor EAV a fost metoda Fuoss [8]. Metoda consideră greutatea activă a probei supuse descompunerii termice, deci doar fracţiunea din probă care poate participa la reacţia de descompunere termică:

$$w = w_t - w_f \qquad (10)$$

unde:

w este greutatea activă a probei;
w_t — greutatea probei la timpul t;
w_f — greutatea finală a probei (la sfîrşitul etapei de descompunere care a fost studiată).

Se consideră că masa activă a probei supuse descompunerii termice reacţionează după o cinetică de ordinul 1:

$$-\mathrm{d}w/\mathrm{d}t = Zwe^{-E/RT} \qquad (11)$$

iar temperatura (T) creşte liniar $T = T_0 + at$, deoarece viteza de încălzire (a) a probei este constantă. Multiplicînd ecuaţia (11) cu $\mathrm{d}t/\mathrm{d}T = 1/a$, aceasta se transformă în ecuaţia pantei curbei termogravimetrice (12):

$$\mathrm{d}w/\mathrm{d}T = -(Zw/a)\,e^{-E/RT} \qquad (12)$$

Prin diferenţierea ecuaţiei (12) se obţine ecuaţia (13):

$$\mathrm{d}^2w/\mathrm{d}T^2 = -(Z/a)\,e^{-E/RT}\,(\mathrm{d}w/\mathrm{d}T + wE/RT^2) \qquad (13)$$

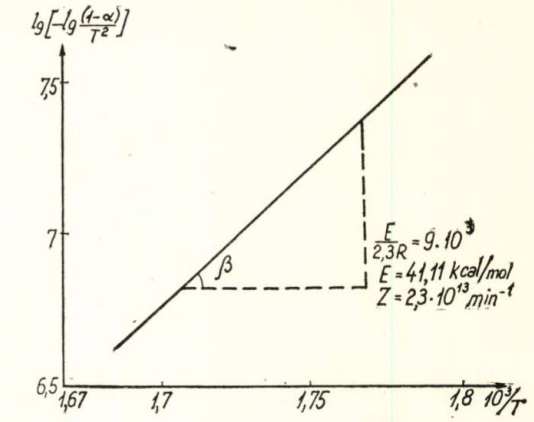


Fig. 3. Metoda Coats-Redfern: calculul energiei de activare şi a factorului preexponenţial pentru un copolimer EAV (40% AV).

Dacă termograma prezintă un punct de inflexiune, în acel punct, derivata de ordinul doi are valoarea 0, deci $\mathrm{d}^2w/\mathrm{d}T^2 = 0$. Aceasta este posibil doar cînd cel de-al doilea termen al membrului drept al ecuaţiei (13) are valoarea 0, condiţie din care se calculează expresia energiei de activare (14):

$$E = -\left(RT_i^2/w_i\right)(\mathrm{d}w/\mathrm{d}T)_i \qquad (14)$$

unde:

T_i este temperatura la punctul de inflexiune;
w_i — greutatea activă a probei la punctul de inflexiune;
$(\mathrm{d}w/\mathrm{d}T)_i$ — panta curbei termogravimetrice la punctul de inflexiune.

Cunoscîndu-se valoarea energiei de activare, expresia factorului preexponenţial (15) se deduce din ecuaţia (12):

$$Z = (-a/w_i)\,(\mathrm{d}w/\mathrm{d}T)_i\,e^{-E/RT} \qquad (15)$$

Metoda poate fi aplicată copolimerilor EAV. Anterior, s-a stabilit că ordinul reacţiei de descompunere termică a grupelor acetoxi este 1, s-a lucrat cu o viteză de încălzire constantă ($a = 4$°C/min.), iar termogramele prezintă un punct de inflexiune (fig. 1).

În figura 4 se exemplifică modul de calcul, pentru un copolimer EAV cu 28 % AV. Termograma din figură reprezintă variaţia greutăţii absolute a probei (w_t) în funcţie de temperatura de descompunere. Se stabileşte poziţia punctului de inflexiune, determi-

Tabelul 1

METODA COATS-REDFERN: EXEMPLIFICAREA MODULUI DE CALCUL

$10^3/T$	Temperatura, °C	T, K	α	$(1-\alpha)$	$\log(1-\alpha)$	$-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2}$	$\log -\frac{\log(1-\alpha)}{T^2}$
1,78	288	561,16	0,0222	0,9778	−0,0110	$3,48 \cdot 10^{-8}$	−7,4584
1,76	295	568,16	0,03880	0,9612	−0,0172	$5,32 \cdot 10^{-8}$	−7,2741
1,74	301	574,46	0,05876	0,9412	−0,0264	$7,96 \cdot 10^{-8}$	−7,0989
1,72	308	581,16	0,09423	0,9057	−0,0431	$1,27 \cdot 10^{-7}$	−6,8945
1,70	315	588,16	0,13520	0,8648	−0,0631	$1,82 \cdot 10^{-7}$	−6,7390
1,68	322	595,16	0,17960	0,8204	−0,0860	$2,43 \cdot 10^{-7}$	−6,6149
1,66	329	602,46	0,22950	0,7705	−0,1320	$3,12 \cdot 10^{-7}$	−6,5060
1,64	336	609,16	0,26670	0,7373	−0,1324	$3,56 \cdot 10^{-7}$	−6,4483
1,62	344	617,16	0,29050	0,7095	−0,1491	$3,91 \cdot 10^{-7}$	−6,4075

Tabelul 2

METODA FUOSS: CALCULUL ENERGIEI DE ACTIVARE ŞI AL FACTORULUI PREEXPONENŢIAL

Copolimer EAV		T_i,	w_{ti},	w_f,	w_i,	$\left(\frac{dw}{dT}\right)_i$,	E,	Z,
tip	% AV	K	mg	mg	mg		kcal/mol	min^{-1}
420	19	594	80,1	74,3	5,8	−0,350	42,29	$8,9 \cdot 10^{14}$
310	25	592	72,5	65,7	6,8	−0,440	45,04	$1.1 \cdot 10^{16}$
220	28	597	73,7	67,4	6,3	−0,390	43,82	$2,8 \cdot 10^{15}$
250	29	598	86,7	80,0	6,7	−0,425	45,05	$7,5 \cdot 10^{15}$
150	32	596	64,8	58,5	6,3	−0,388	43,44	$2,1 \cdot 10^{15}$
40	40	596	72,9	63,0	9,9	−0,611	43,57	$2,4 \cdot 10^{15}$

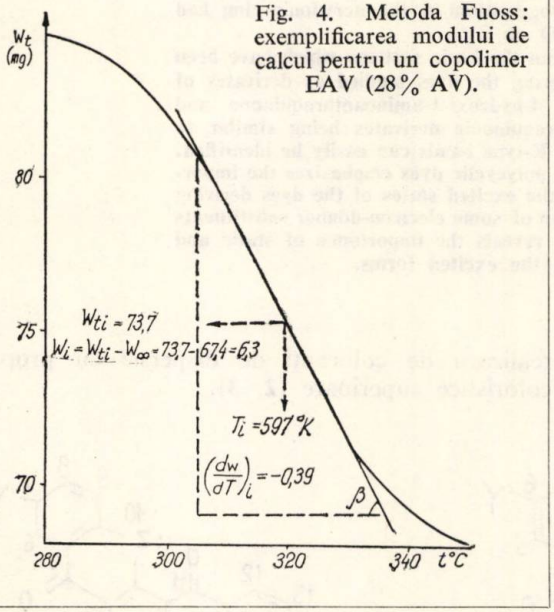


Fig. 4. Metoda Fuoss: exemplificarea modului de calcul pentru un copolimer EAV (28% AV).

nîndu-se coordonatele sale: temperatura (T_i) şi greutatea absolută a probei (w_{ti}). Greutatea activă a probei la punctul de inflexiune (w_i) se calculează conform relaţiei (10), scăzînd din greutatea absolută a probei la punctul de inflexiune (w_{ti}), greutatea finală a probei (w_f), care reprezintă greutatea probei în momentul în care scindarea grupelor acetoxi s-a terminat şi se determină din termogramă. Din aceeaşi figură se determină şi panta curbei la punctul de inflexiune $(dw/dT)_i$.

Cunoscînd valorile la punctul de inflexiune pentru temperatură, greutatea activă a probei şi panta curbei termogravimetrice şi introducîndu-le în expresia energiei de activare (14) şi a factorului preexponenţial (15) se pot calcula valorile acestora. În tabelul 2 se prezintă calculul energiei de activare şi a factorului preexponenţial, pentru seria de copolimeri EAV studiată.

În tabelul 3 se prezintă rezultatele obţinute prin cele două metode utilizate pentru determinarea valorilor energiei de activare şi a factorului preexponenţial, pentru reacţia de descompunere termică a copolimerilor EAV.

Se constată o bună corelare a rezultatelor furnizate de către cele două metode. Valorile energiei de activare şi ale factorului preexponenţial nu depind de % AV al copolimerilor EAV şi concordă cu valorile indicate de literatură pentru descompunerea termică a copolimerilor EAV, determinate prin alte metode [10].

Tabelul 3

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE ŞI ALE FACTORULUI PREEXPONENŢIAL, CALCULATE PRIN METODA COATS-REDFERN (C—R) şi FUOSS (F)

Copolimer EAV		E, kcal/mol		Z, min^{-1}	
tip	% AV	C — R	F	C — R	F
420	19	41,43	42,29	$2,1 \cdot 10^{13}$	$8,9 \cdot 10^{14}$
310	25	42,63	45,04	$7,3 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{16}$
220	28	44,90	43,82	$6,2 \cdot 10^{14}$	$2,8 \cdot 10^{15}$
250	29	45,03	45,05	$7,1 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{15}$
150	32	38,94	43,44	$3,4 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{15}$
40	40	41,11	43,57	$3,2 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{15}$

Cunoscîndu-se valorile energiei de activare şi ale factorului preexponenţial, s-a determinat constanta de viteză, iar cu ajutorul acesteia s-a calculat viteza reacţiei de scindare a grupelor acetoxi pentru diferite valori ale temperaturii în intervalul 275—350°C, stabilindu-se că la toţi copolimerii EAV aceasta este maximă la circa 300°C, ceea ce confirmă astfel rezultatele experimentale indicate de curbele DTG.

Concluzii

1. S-a studiat descompunerea termică a copolimerilor EAV (19—40%AV), în condiţii neizoterme (viteză de încălzire constantă: 4°C/min) pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacţiei de scindare a grupelor acetoxi, prin metodele Coats-Redfern şi Fuoss.

2. S-a stabilit că ordinul de reacţie este 1, astfel că toate grupele acetoxi nedescompuse au aceeaşi probabilitate de descompunere de la începutul pînă la sfîrşitul reacţiei.

3. Valorile energiei de activare şi ale factorului preexponenţial, calculate prin cele două metode, prezintă o bună concordanţă şi nu depind de % AV al copolimerilor EAV.

Bibliografie

1. Munteanu, D. şi Turcu, S., Rev. chim., **28**, 1977, p. 71.
2. Munteanu, D. şi Turcu, S., Mat. plastice, **14**, 1977, p. 146.
3. Munteanu, D. Teză de doctorat, Institutul politehnic — Timişoara, 1976.
4. Munteanu, D. şi Savu, N., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 902.
5. Munteanu, D., Toader, M. şi Laiber, M., Mat. plastice, **13**, 1976, p. 911.
6. Schneider, I. A., „Cinetica Chimică", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 258.
7. Coats, A. W. şi Redfern, J. P., Nature, **201**, 1964, p. 69.
8. Fuoss, R. M., Salyer, I. O. şi Wilson, H. S., J. Polymer Sci., **A2**, 1964, p. 3 147..
9. Freeman, E. S. şi Carroll, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394.
10. Razuvaev, G. A., Troitskii, B. B., Chochlova, L. V. şi Dubova, Z. B., J. Polymer. Sci., Polymer Letters, **11**, 1973, p.521.

* * *

FLORIN BADEA
FLORIN URSEANU

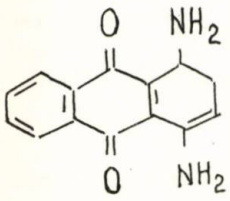
Absorbția în vizibil a unor coloranți policiclici derivați de la 1-aminoantrachinonă

D.C. 547.673.5:668.8

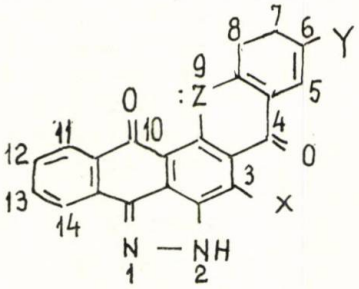
The visible spectra of pyrazolanthronacrydone and pyrimidinacridone as well as of some substituted derivates of these are compared with the spectra of some dyes with similar structures in which, however, the nitrogen atom in the acrydonic ring had been substituted with another heteroatom (O or S).

The hypsochromic and batochromic shifts from the basic systems which have been noticed can easily be interpreted by considering the dyes studied as derivates of 1,4-diaminoanthraquinone and respectively 4-hydroxi-1-aminoanthraquinone and 4-mercapto-1-aminoanthraquinone. The anthraquinonic derivates being similar to the enaminones (respectively enolones), their K-type bands can easily be identified. The scrutiny of these bands in the mentioned polycyclic dyes emphasizes the importance of the hydrogen bonds in establishing the excited states of the dyes deriving from 1-aminoanthraquinones. The introduction of some electron-donnor substituents (metoxi and bromine) into adequate positions reveals the importance of static and dynamic electromeric effects in establishing the excited forms.

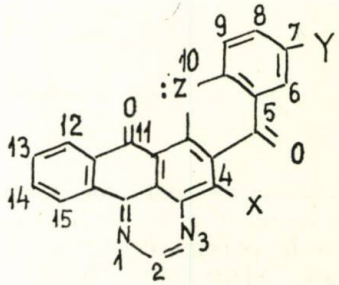
În lucrările anterioare efectuate [1—5] s-a urmărit grefarea pe 1,4-diaminoantrachinonă (**1**) și pe derivați ai acesteia a unor sisteme policiclice, în scopul realizării de coloranți de dispersie cu proprietăți coloristice superioare (**2**, **3**):



(1)



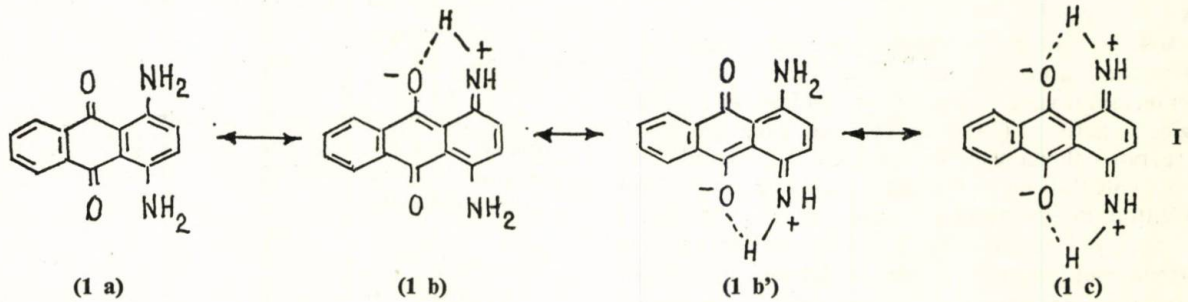
(2)



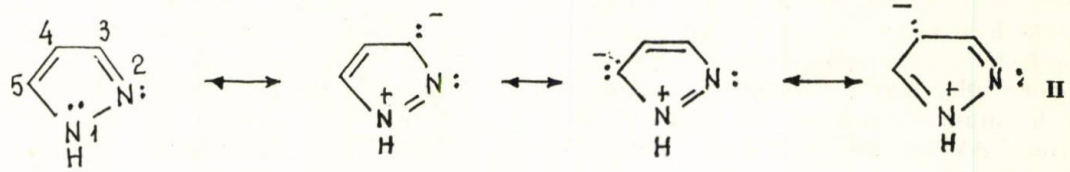
(3)

în care X = H, OCH_3; Y = H, Br și Z = NH, O și S.

O primă clasă de astfel de coloranți care a fost obținută au constituit-o derivații de pirazoloantronacridonă (**2**) (Z = NH) [1]. Examinarea spectrelor în vizibil a acestor coloranți a fost interpretată [6] prin modificarea conjugării (I) din 1,4-diaminoantrachinonă, schimbare impusă de închiderea inelului pirazolic în (**2**). Într-adevăr, conjugarea în pirazolul simplu conferă sarcini negative atomilor 3, 4 și 5, dar nu atomilor 1 și 2:

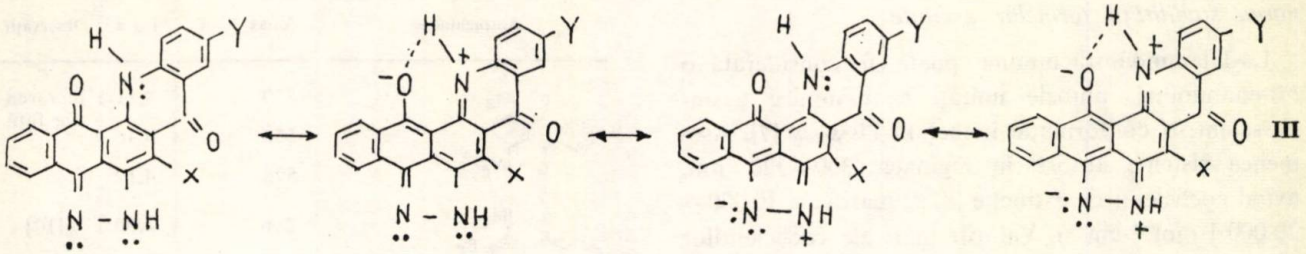


(1 a) (1 b) (1 b') (1 c) I



II

În modul acesta, starea excitată a lui (**2**) va fi mai bine descrisă numai de o structură de tip *b*, (**2***b*), structurile (**2***b'*) şi (**2***c*) fiind mult mai bogate în energie:



(2 a) (2 b) (2 b') (2 c) III

Aceste supoziţii au fost confirmate de decelarea unei legături de hidrogen puternice O . . . H—N, corespunzătoare structurilor (**2***b*), de efectul substituenţilor *X* şi *Y* asupra valorilor λ_{max} din spectrul vizibil al acestora, precum şi de efectul neglijabil asupra absorbţiei în vizibil la substituirea atomului de hidrogen legat de atomul de azot pirazolic.

Pentru a aduce noi dovezi în sprijinul celor arătate, s-au studiat în continuare absorbţiile în vizibil ale coloranţilor (**2**) (Z = O, S) şi ale coloranţilor policiclici (**3**) (Z = NH, O, S), derivaţi de pirimidinoantronă. Sinteza acestor coloranţi, precum şi proprietăţile lor coloristice au fost publicate [2—5].

1. Rezultate obţinute

Spectrele de absorbţie în vizibil

Derivaţii (**2**) şi (**3**), preparaţi prin metodele publicate anterior [1—5] au fost purificaţi prin metode adecvate, descrise. Toate determinările spectrofotometrice au fost efectuate în soluţie de N,N-dimetilformamidă, pe aparatele: Spectrofotometru CF-4 Optica Milano, spectrofotometru Specord şi spectrofotometru Pye Union SP 1800.

Tabelul 1

ABSORBŢIA ÎN VIZIBIL A COLORANŢILOR DERIVÎND DE LA PIRAZOLOANTRONĂ

Z	Colorant 2 X	Y	λ max [nm]	log ε
NH	H	H	397 504	4,02 4,31
NH	OCH_3	H	500 595	4,08 4,42
	H	Br	510	3,90
O	H	H	478 586	3,3 3,1
S	H	H	406 486 586 (umăr)	3,77 3,67 3,37

Coeficienţii de extincţie ε(în $1 \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) au fost calculaţi din legea Lambert-Beer:

$$\varepsilon = E/c \cdot l$$

în care:

E este absorbţia;
c — concentraţia, $mol \cdot l^{-1}$;
l — lungimea stratului (cuvei), cm.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Tabelul 2

ABSORBŢIA ÎN VIZIBIL A COLORANŢILOR DERIVÎND DE LA piRIMIDINOANTRONĂ

Z	Colorant 3 X	Y	λ max [nm]	log ε
NH	H	H	472 524	3,42 4,10
	OCH_3	H	490 522 586	3,83 3,93 3,96
	H	Br	534 582 630	3,85 3,00 3,01
O	H	H	437 466	3,93 3,88
	OCH_3	H	473 514 552	4,45 4,29 4,05
	H	Br	484 512 570	4,20 4,13 3,86
S	H	H	482 518	4,32 4,23
	OCH_3	H	486 544 586	4,00 3,86 3,81
	H	Br	446 474 518 574	4,18 4,19 4,12 4,04

NOTĂ: Date privind analiza spectrală a unora dintre coloranţi sînt comunicate în prezenta lucrare, celelalte fiind menţionate în lucrările publicate anterior [1, 4, 5].

2. Discuții

a. *Importanța legăturilor de hidrogen în determinarea stabilității formelor excitate*

1,4-Diaminoantrachinona poate fi considerată o *bis*-enaminonă, ambele unități enaminonice găsindu-se într-o conformație înghețată *cis-s-cis* [7]. Asemenea sisteme absorb în regiunea 300—320 nm, avînd coeficienți de extincție [8, 9] mari ($\varepsilon = 10\,000$—$20\,000\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Valorile mari ale coeficienților de extincție indică tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$. Examinarea structurii 1,4-diaminoantrachinonei (**1**) arată însă că peste sistemul simplu enaminonic (fig. 1, A) se suprapune un sistem trienaminonic (fig. 1, B) și chiar un sistem pentaenaminonic (fig. 1, C).

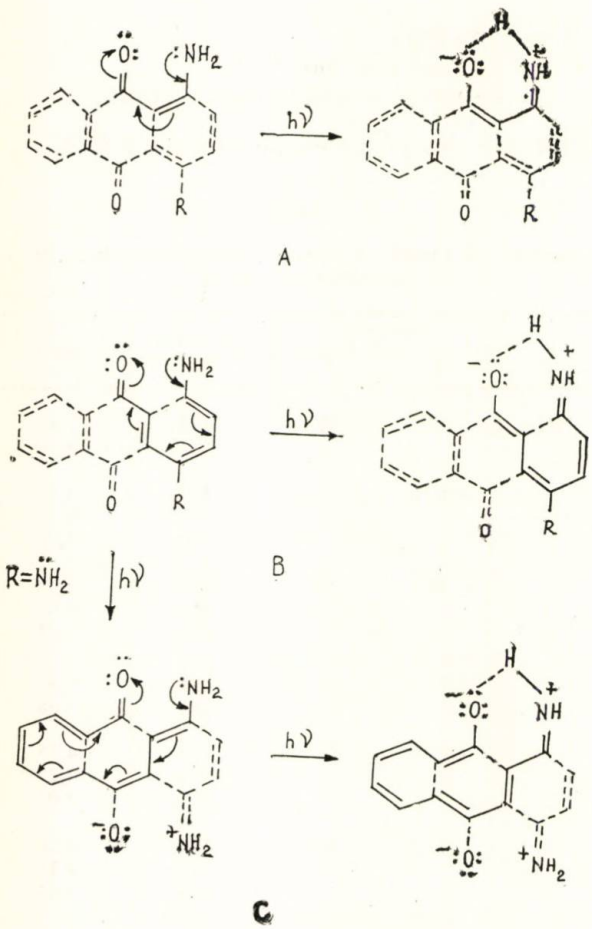
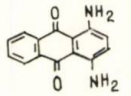
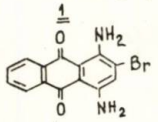
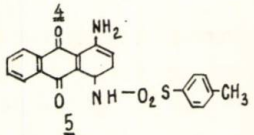
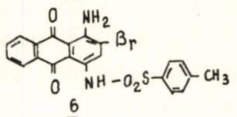
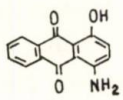
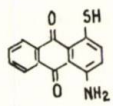


Fig. 1

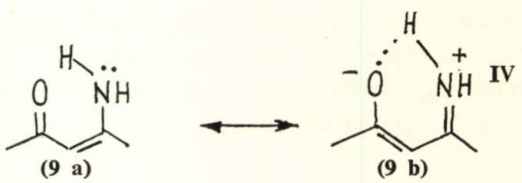
Astfel, absorbția unei cuante de energie va putea avea loc cu egală probabilitate în trei regiuni diferite ale spectrului. Altfel spus, 1,4-diaminoantrachinona și derivații acesteia trebuie să prezinte trei benzi, prima în jur de 300 nm și ultima peste 500 nm, avînd același $\log \varepsilon$, de aproximativ 4. Așa cum arată datele din tabelul 3, asemenea benzi au fost într-adevăr observate.

Tabelul 3

SPECTRELE DE ABSORBȚIE ALE UNOR AMINOANTRACHINONE

Antrachinona	λmax [nm]	log ε	Observații
	870	4,11	lucrarea de față
	556	4,16	
	596	4,12	
	296	4,00	[10]
	537	4,05	
	573	3,96	
	370	3,91	
	538	4,03	
	578	3,96	
	326	3,99	
	534	4,07	[10]
	572	3,97	
	290	3,78	
	534	4,95	lucrarea de față
	568	4,85	
	408	3,42	
	504	3,48	lucrarea de față
	614 (umăr)	3,00	

Se admite [7] că formele excitate ale enaminonelor sînt stabilizate prin legături de hidrogen, mult mai puternice în structura excitată decît în starea inițială:



Ar trebui deci ca la înlocuirea lui NH din sistemele enaminonice ale acestor coloranți cu un heteroatom capabil să se conjuge cu restul moleculei, nu însă capabil să formeze legături de hidrogen, să se observe o deplasare hipsocromă a benzilor de intensitate mare.

Înlocuirea grupei NH din (**2**) (X = H, Y = H) cu O sau S a dus însă la derivați care prezintă benzi cu λ_{max} mai mari decît pirazolantronacridona de bază (tabelul 1). Trebuie remarcat, însă, faptul că aceste benzi au intensități mult mai mici ($\log \varepsilon < 4$) decît pirazolantronacridonele ($\log \varepsilon > 4$). Foarte probabil, aceste absorbții corespund unor tranziții $n \rightarrow \pi^*$. În același sens pledează și diferența între derivatul cu Z = O și compusul cu Z = S.

Într-adevăr, așa cum se știe [11], energia unui orbital de nelegătură (din care poate avea loc o tranziție de intensitate joasă, la o lungime de undă mai mare) a unui heteroatom X poate fi exprimată

în funcție de integrala Coulomb α_0 și integrala de legătură β_0, ambele definite pentru molecula benzenului:

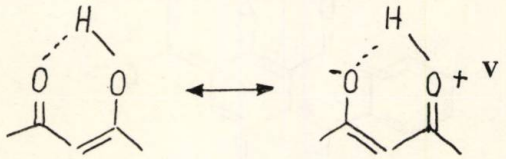
$$\varepsilon_{N,X} = \alpha_X = \alpha_0 + h_X\beta_0$$

în care: $\varepsilon_{N,X}$ este energia orbitalului de nelegătură, iar h_X — un parametru adițional, depinzînd de natura lui X. Cum β_0 are o valoare negativă, h_X este pozitiv pentru atomii mai electronegativi decît carbonul. În cazul sistemelor $\ddot{X} - C = C - C = 0$, heteroatomul X contribuie cu doi electroni în sistemul conjugat. Valorile celor doi parametri $h_{\ddot{X}}$ sînt $h_{\ddot{O}} = +2$ [11, 12] și $h_{\ddot{S}}$ este cuprins între zero [12] și +1 [13].

Astfel, o tranziție electronică dintr-un orbital de nelegătură a unui derivat de sulf poate avea loc la lungimi de undă mult mai mari decît tranzițiile corespunzătoare ale derivaților similari cu oxigen.

Creșterea energiei structurilor excitate datorită imposibilității stabilizării stării de tranziție prin legături de hidrogen este cel mai bine ilustrată de derivații de pirimidinantronă (tabelul 2). Indiferent de natura substituenților X și Y din sistem, derivații cu $Z = O$ sau S absorb la lungimi de undă mult mai mici decît compușii cu $Z = NH$ corespunzători.

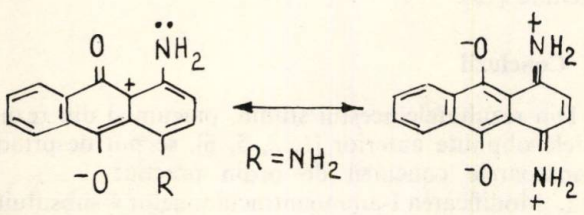
Faptul că efectele observate ale heteroatomului în compușii (**2**) și (**3**) se datoresc în cea mai mare parte prezenței sau absenței unei stabilizări prin legături de hidrogen ale stărilor excitate rezultă și din examinarea datelor din tabelul 3. Astfel, hidroxiaminoantrachinona (**7**), de la care derivă (**2**(O) și (**3**(O)), are un spectru similar cu al 1,4-diaminoantrachinonei. În acest compus, pe lîngă sistemul enaminonic menționat, există și un sistem enolonic (**10**). Chiar dacă oxigenul este un donor de electroni mai slab decît azotul, grupa enolică este mult mai acidă decît grupa enaminică:



(10 a) (10 b) V

În felul acesta, între structurile (**10***a*) și (**10***b*) va exista din punct de vedere geometric o diferență mult mai mică decît diferența dintre structurile (**9***a*) și (**9***b*). Ca rezultat, energia necesară transformării (V) va fi mai mică.

Figura 1 atrage atenția și asupra unei diferențe între 1,4-diaminoantrachinonă și 1-amino-4-hidroxiantrachinonă. Într-adevăr, structurile C* vor fi echivalente cu structurile A* și B* numai dacă cei doi substituenți din pozițiile 1 și 4 sînt identici. În caz contrar, aceste structuri sînt diferite:

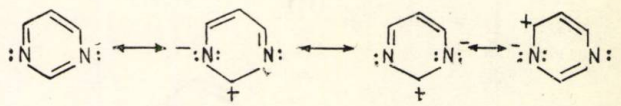


etc. VI

În felul acesta, hidroxiaminoantrachinona prezintă numai 2 benzi de lungime de undă mare și intensitate mare.

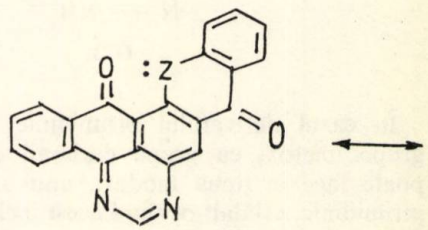
b. *Diferențele între sistemele pirazolantronice și pirimidinantronice*

Conjugarea inelului pirazolic (II) face ca stările excitate de tip (**2***b'*) și (**2***c*) să fie foarte bogate în energie, intervenția lor în absorbția coloranților pirazolantronacridonici fiind neglijabilă. Pe de altă parte, importanța structurilor cu sarcini despărțite în stabilizarea pirimidinei:

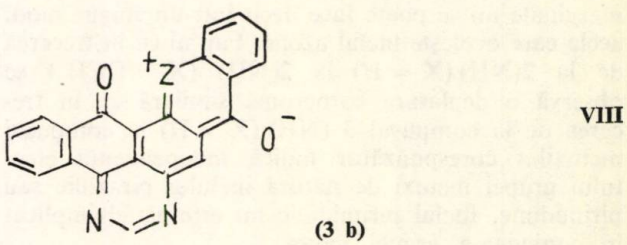


etc. VII

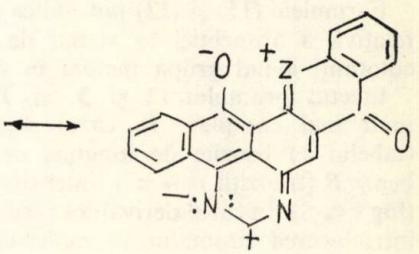
face ca derivații (**3**) să prezinte stări excitate π^* mai sărace în energie decît derivații (**2**), indiferent de natura lui Z:



(3 a) VIII



(3 b)



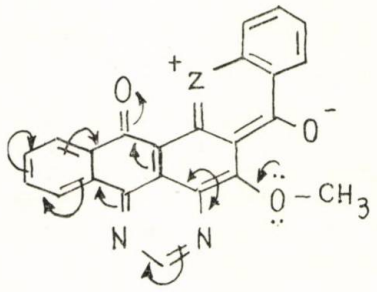
(3 c)

În felul acesta, tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ prezintă energii mult mai mici (λ_{max} mai mari) pentru derivații (**3**) decît pentru derivații (**2**). Dacă se face abstracție de benzile de intensitate mică (și care trebuie să corespundă tranziiților $n \rightarrow \pi^*$), datele din tabelele 1 și 2 confirmă pe de-a întregul aceste concluzii.

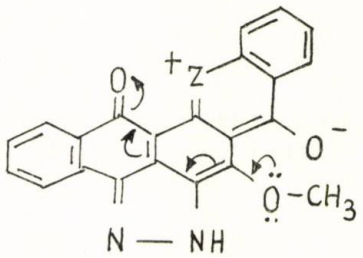
c. *Efectul substituenților*

O grupă metoxi situată în poziția vecină inelului pirazolic sau pirimidinic poate extinde sistemul con-

jugat, favorizînd structuri excitate asemănătoare structurilor excitate ale diaminoantrachinonei:



(11)



(12)

În cazul derivatului pirimidinic (**11**), conjugarea grupei metoxi cu grupa carbonil din poziția 5 se poate face în două moduri, unul implicînd nucleul pirimidinic, celălalt ocolind acest inel. Evident, pentru derivatul pirazolic (**12**), conjugarea celor două grupe marginale nu se poate face decît într-un singur mod, acela care ocolește inelul azolic. Faptul că în trecerea de la **2**(NH) (X = H) la **2**(NH) (X = OCH_3) se observă o deplasare batocromă similară ca în trecerea de la compusul 3 (NH) (X = H) la compusul metoxilat corespunzător indică independența efectului grupei metoxi de natura inelului pirazolic sau pirimidinic. Inelul pirimidinic nu este astfel implicat în conjugarea grupei metoxi.

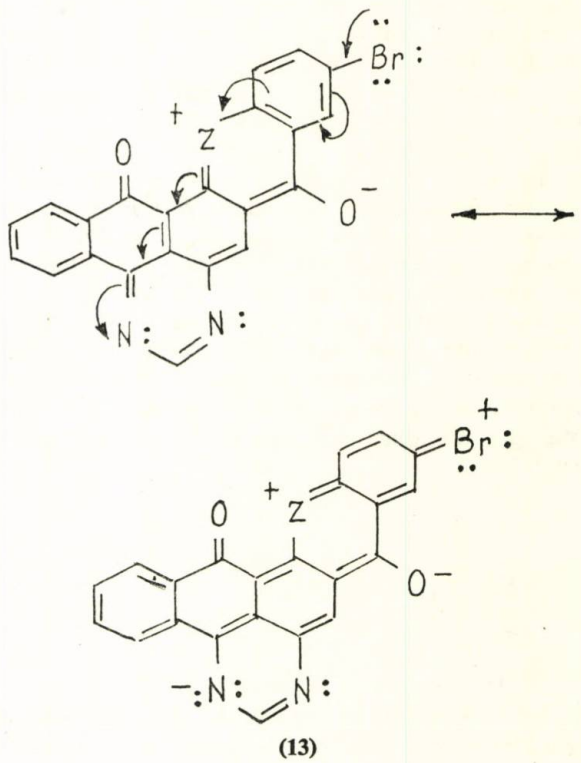
Formulele (**11**) și (**12**) pot indica și o independență relativă a absorbției în vizibil de natura lui Z, la coloranți avînd grupa metoxi în poziția respectivă.

Efectul bromului (**2** și **3** cu Y = Br) este însă mult mai complex. În cazul derivaților pirazolici (tabelul 1) benzile de lungime de undă mare sînt benzi *B* (tranziții $n \rightarrow \pi^*$), intensitatea lor fiind mică ($\log \varepsilon \cong 3$). În cazul derivaților pirimidinici (tabelul 2), introducerea bromului în molecula lui 3 (Y = H) provoacă o deplasare batocromă apreciabilă a benzilor *K* (tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$).

După cum se știe [11], halogenii legați de nucleul aromatic au un efect —I și un efect +E. Efectul —I, un efect static, stabilizează molecula. Dacă acest efect ar influența absorbția în vizibil a coloranților studiați, acest efect ar provoca o ușoară deplasare hipsocromă. După cum rezultă din tabelul 3, această deplasare este într-adevăr observată în trecerea de la diaminoantrachinonă la derivatul bromurat (**5**). Poziția mult mai depărtată a bromului în moleculele coloranților studiați, dat fiind descreșterea intensității efectelor inductive cu distanța, exclude la rîndul ei posibilitatea intervenției efectelor inductive în explicarea deplasărilor observate.

Efectul +E al halogenilor este însă un efect dinamic. Este deci normal să admitem că acest efect va stabiliza stările excitate polare, micșorînd astfel energia necesară tranzițiilor electronice. Cum și în cazul unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ heteroatomul *Z* este sărăcit în electroni, halogenul va afecta atît benzile *K*, cît și benzile B.

Faptul că între cele două sisteme studiate există o diferență se explică tot prin imposibilitatea atomului de azot pirazolic de a acomoda o sarcină negativă și ușurința pirimidinei de a accepta electroni. Într-adevăr, se pot scrie structuri polare de tip (**13**), în care să fie implicați și electronii neparticipanți ai atomului de halogen din poziția 7 a colorantului (3), structuri care nu au echivalenți în seria pirazolului:



(13)

Așa cum rezultă, este de așteptat ca efectul halogenului să nu depindă simțitor de natura lui Z. Tabelul 2 confirmă această așteptare în cazul coloranților **3** (NH) și **3** (O). La derivații cu S, deși și aceștia se încadrează în comportarea generală, se observă un număr mai mare de benzi de intensitate mare. Aceste benzi suplimentare se pot datora posibilității atomului de S de a utiliza orbitali *d* în stările excitate [13].

3. Concluzii

Din rezultatele acestui studiu, precum și din rezultatele obținute anterior [1, 2, 5, 6], se pot desprinde următoarele concluzii de ordin practic:

a. Modificarea 1-aminoantrachinonelor 4-substituite (R = NH_2, OH, SH etc.) în derivați policiclici ai

pirazolului sau pirimidinei conduce la coloranți de dispersie cu proprietăți coloristice interesante.

b. Spectrele în vizibil ale sistemelor policiclice de bază indică faptul că grefarea inelelor heterociclice pe aminoantrachinone este însoțită de deplasări hipsocrome ale benzilor corespunzătoare unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$.

c. Introducerea de substituenți donori de electroni în poziții favorabile poate îmbunătăți proprietățile de absorbție în vizibil ale acestor coloranți.

d. Diferențele între derivații policiclici conținînd drept heteroatom un atom de azot, pe de o parte, și un atom de O sau S, pe de altă parte, se explică prin stabilizarea formelor excitate prin legături de hidrogen a coloranților din prima categorie.

e. Diferențele dintre derivații heterociclici cu Z=O și derivații corespunzători cu Z = S par să fie determinate de intervenția unor tranziții $n \rightarrow \pi^*$, mai favorabilă la compusul cu S.

f. Substituenții halogen, situați în poziții favorabile, pot deplasa batocrom atît benzile *K*, cît și benzile *B* ale acestor coloranți, prin stabilizarea formelor excitate.

Bibliografie

1. Urseanu, F. și Zugrăvescu, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, nr. 7, 1973, p. 1211.
2. Urseanu, F., Degeratu, S. și Zdrențu, V., Brevet R.S.R. 62097, 1973.
3. Urseanu, F., Degeratu, S. și Zdrențu, V., Brevet R.S.R. 62101, 1973.
4. Urseanu, F., Tărăbășanu-Mihăilă, C. și Floru, L., Rev. Roumaine Chim., **21**, nr. 2, 1976, p. 257.
5. Urseanu, F., Dragomir, C. și Zdrențu, V., Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe-Gheorghiu-Dej", București, **39**, nr, 2, 1977, p. 77.
6. Badea, F. și Urseanu, F., Rev. Chim. (București), **25**, nr. 2, 1974, p. 107.
7. Greenhill, J. V., Chem. Soc. Rev., **6**, 1977, p. 277.
8. Ostercamp, D. L., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 1632.
9. Dixon, K. și Greenhill, J. V., J. Chem. Soc. Perkin II, 1974 p. 164.
10. Urseanu, F., Constantin, P. și Zdrențu, V., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 7, 1976, p. 565.
11. Badea, F., Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Abaeus Press, Tunbrigde Kent, 1977, p. 82, 340.
12. Streiwieser, A. jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley, New York, 1961, p. 135.
13. Hess, B. A., jr. și Shaad, L. J., J. Am. Chem. Soc., **95**, 1971 p. 3907.

* * *

recenzie

***: Tagung. Nukleare Analysenverfahren — Entwicklung neuer Methoden. **Progrese în metodele de analitică nucleară.** Editat de T. Braun și E. Bujdosó. Ed. Akadémiai Kiado Budapesta, 1976.

Lucrarea conține comunicările prezentate la Dresda, R.D.G., între 12 și 14 mai 1975, în cadrul unei sesiuni organizate de Societatea de chimie din R.D.G., Institutul de cercetări nucleare al Academiei de științe a R.D.G. și de Institutul de cercetări nucleare din Dubna — U.R.S.S. și conduse de un comitet compus din profesorii: D. Nebel (președinte), G. Ackeemann, G. Flerov, R. Münze, G. Brunner, S. Niese (secretar). Comunicările au fost publicate și în Journal of Radioanalytical Chemistry. Cele 27 de lucrări prezentate de cercetători din diferite țări (R.D.G., U.R.S.S., Franța, Iugoslavia, Cehoslovacia, Turcia) tratează teme din următoarele trei domenii: analize bazate pe reacții nucleare, difuziunea nucleară și fluorescența, analize și separări radiochimice, analize și măsurători de activare.

În comunicarea lui G. Brunner se prezintă metodele de analiză prin difuziunea nucleilor, reacții nucleare și fluorescență de raze X. În două comunicări (G. Götz, F. Schwabe) se prezintă metoda de analiză a substanțelor solide prin difuziunea Rutherford, completată de un studiu asupra cercetării monocristalelor acoperite de strate subțiri amorfe (G. Götz, E. Glaser, H. Görtz, G. Sommer). Studiul solidelor constituie, de asemenea, obiectul comunicării referitoare la acceleratorul de ioni pentru analize ionometrice (G. Götz, F. Schwoabe, H. Treff). Metoda difuziunii Rutherford este aplicată în scopul determinării modificării radiației de ioni de heliu cu 1,4 MeV prin difuziunea pe cristale de siliciu cu ioni de fosfor (U. Finger și colaboratori). Reacția $^{18}O(p, \alpha)^{15}N$ este aplicată de R. Grötzchel și colaboratorii pentru determinarea conținutului de oxigen în siliciu implantat cu SiO_2 îmbogățit cu ^{18}O.

Analiza de emisie Röntgen constituie obiectul altei comunicări (M. Lenk, H. Thümmel), cu referire la simplificarea metodei de calibrare în cazul sistemelor cu mai multe elemente.

G. Bilimonitch și I. Starý prezintă un studiu critic asupra metodelor radiochimice din punctul de vedere al sensibilității, preciziei și reproductibilității. Yu. Yakovlev și colaboratorii tratează posibilitățile deplasărilor substoichiometrice în sistemele de tipul halogenurilor metalice și extracția cationilor în scopul determinării impurităților în aluminiu prin analiza de activare.

Urmele de arsen (III) și antimoniu (III) sînt determinate simplu și rapid prin analize radiochimice de către J. Starý și colaboratorii.

Determinarea plumbului și beriliului printr-o analiză radiochimică automată este tratată de K. Krotzer și A. Zeman. J. Kntil și colaboratorii prezintă analiza prin spectrometria de masă a uraniului în combustibili nucleari printr-o tehnică de diluție izotopică, iar J. Moravec și colaboratorii prezintă determinarea UO_2 și ThO_2 (în pulberi) prin spectrometrie în infraroșu.

M. Ertürk și colaboratorii propun o metodă de determinare complexometrică a calciului în urme în apă bazată pe distribuție, în funcție de concentrație, și utilizînd ^{90}Sr și un cationit.

Plutoniul în urme în soluții se determină spectrofotometric și electrochimic după o separare cromatografică (D. Nebel și colaboratorii).

Radionuclizii pot fi separați după sublimare într-un tub cu gradient de temperatură (D. Eichler, V. Domanov).

H. Förster și I. Schoeffer arată posibilitatea de extracție a metalelor platinice prin complexare cu benzoilfenilhidroxilamina.

Mobilitatea ionilor de sodiu în sticlă de cuarț între 500 și 1400°C a fost studiată utilizînd radioizotopul ^{24}Na (I. Flachowscky și K. Rudolph).

Pentru analiza siliciului semiconductor s-a propus metoda de activare a elementelor în urme (Fe, Cu, Ag, Au, Na, Co, Mo, W, As, Sb, Cr) de către S. Niese și colaboratorii.

Carbonul, azotul și oxigenul din metale neferoase și semiconductori au fost determinate prin activare cu radiații gama (în ciclotron cu energie variabilă și în acceleratori lineari) prin metoda propusă de Ch. Engelmann și colaboratorii. Yu. Yacovlev (și alții) propun o nouă metodă de determinare a 10 elemente în telurura de cadmiu bazată pe separarea radiochimică și spectrometrie gama.

Un studiu interesant se referă la analiza prin activare într-un generator de neutroni și într-un reactor nuclear a probelor de material lunar (M. Geisler).

G. Loos prezintă metoda de analiză a mineralelor prin spectrometrie gama utilizînd un detectoriu Ge (Li) obținînd limita de 10 p.p.m. Th și 1 p.p.m. U.

D. SĂNDULESCU

IOAN GRECU
VIORICA TINIȘ

Valorificarea unor bentonite indigene în scop farmaceutic

I. Studiul adsorbției pe bentonite a unor substanțe medicamentoase din clasa benzodiazepinelor

D.C. 615.78

A study of the bentonite-diazepam system reveals a high adsorption capacity of the Valea Chioarului bentonite activated with HCl and of the Gurasada bentonite activated with NaCl as compared with diazepam. The bentonite-diazepam sorbates have been studied thermogravimetrically, thermodifferentially, roentgeno-structurally and spectrally in IR.

Bentonitele, silicați naturali hidratați de aluminiu și magneziu, cu structură stratificată și proprietăți adsorbante și absorbante caracteristice, datorită montmorilonitului, au largi aplicații farmaceutice. În scop curativ, ca medicament cu acțiune antidiareică [1], antiacidă [2], antidot în intoxicații medicamentoase [3]. De asemenea este utilizat ca substanță ajutătoare în tehnologia de obținere a multor forme farmaceutice, ca bază pentru unguente, agent de suspensie, stabilizator al emulsiilor, excipient aglutinant și dezagregant pentru comprimate și pilule etc. [4].

Posibilitățile de interacțiune a bentonitei cu substanțe medicamentoase, la asocierea lor în diferite forme farmaceutice, unele dintre ele fiind semnalate în literatură [5], i-au determinat pe autori să studieze adsorbția pe bentonite a unor substanțe medicamentoase din clasa benzodiazepinelor.

În studiul întreprins s-a utilizat bentonita de Valea Chioarului, înnobilată și activată cu HCl, bentonita de Gurasada înnobilată și activată cu NaCl și bentonita de Orașul Nou, înnobilată.

Înnobilarea și activarea bentonitelor s-au făcut după un procedeu descris în lucrarea [9].

În acest articol se prezintă datele experimentale privind adsorbția diazepamului pe bentonitele indicate și studiul termogravimetric, termodiferențial, röntgeno-structural și spectral în IR al sorbatului bentonită-diazepam.

Partea experimentală

Adsorbția diazepamului. În baloane cotate de 100 ml se adaugă cîte 1 g din bentonitele menționate cu concentrațiile de 0,02—0,3% diazepam în soluție clorhidrică, respectiv 0,035 și 0,527 mE. Amestecul se agită mecanic 1/2—1 oră, se lasă în repaus 24 ore, se filtrează și se usucă bentosorbatul separat, timp de 48 ore la temperatura camerei. Spectrofotometric s-a determinat, în filtrat, concentrația diazepamului, cu ajutorul unei curbe de etalonare în UV, prin citirea extincțiilor unor soluții de diazepam de concentrații cunoscute, la 242 nm [6]. Cunoscînd concentrația de diazepam în filtrat, s-a calculat, prin diferență, cantitatea de diazepam adsorbită de către bentonită. Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 1. Din datele experimentale (tabelul 1) se constată o capacitate de adsorbție ridicată a bentonitelor față de diazepam, care variază în funcție de ocurență între 83,48 și 99,64%. Valorile cele mai ridicate se întîlnesc la bentonita de Valea Chioarului activată cu HCl și bentonita de Gurasada, activată cu NaCl.

Tabelul 1

ADSORBȚIA DIAZEPAMULUI PE BENTONITE, mE/100 g

Nr. crt.	Bentonită	mE adăugați	mE adsorbiți	Diazepam adsorbit, %
1	Valea Chioarului	3,51	2,95	84,05
		10,53	10,44	99,12
		24,57	24,13	98,21
		35,10	33,24	94,70
		45,65	41,61	91,54
2	Valea Chioarului HCl	3,51	3,45	98,29
		10,53	10,38	98,89
		24,57	24,10	98,07
		35,10	34,97	99,64
		52,70	44,00	83,48
3	Gurasada	1,76	1,73	98,24
		3,51	3,40	97,04
		10,53	10,47	99,41
		24,57	24,25	98,72
		35,10	35,00	96,50
4	Gurasada NaCl	1,76	1,71	98,05
		3,51	3,49	99,62
		10,53	10,47	99,46
		24,57	24,23	98,64
		35,10	33,84	96,41
5	Orașul Nou	1,76	1,71	97,44
		3,51	3,46	98,68
		10,53	10,30	97,80
		24,57	24,00	97,68
		35,10	33,00	91,02

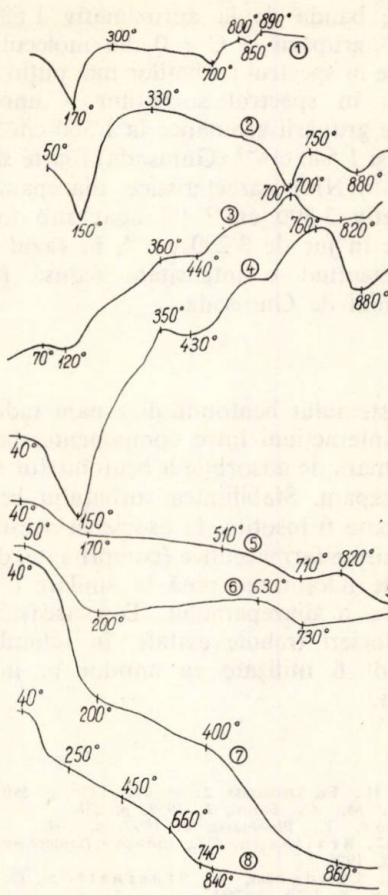


Fig. 1. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale bentonită — diazepam (comparativ cu martor):
1 — Gurasada; *2* — Valea Chioarului (HCl); *3* — Gurasada — diazepam (HCl); *4* — Valea Chioarului — diazepam (HCl); *5* — Gurasada — diazepam; *6* — Valea Chioarului; *7* — Valea Chioarului (HCl); — diazepam; *8* — Gurasada.

Capacitatea de adsorbţie a bentonitei de Valea Chioarului activată cu HCl, la concentraţii mai mari de diazepam, scade de la 99,64% (0,351 mE adăugaţi şi 0,3497 mE adsorbiţi) la 83,48% (0,527 mE adăugaţi şi 0,44 mE adsorbiţi). Bentonita de Oraşul Nou prezintă cea mai mică capacitate de adsorbţie, cuprinsă între 91,02 şi 98,68% din totalul diazepamului adăugat.

Studiul termogravimetric şi termodiferenţial al sorbaţilor bentonită-diazepam. Determinările au fost efectuate pe bentosorbaţii separaţi şi uscaţi la temperatura camerei timp de 48 ore, cu ajutorul unui derivatograf MOM-Budapesta, în intervalul de temperatură 20—940°C, comparativ cu bentonita înnobilată, respectivă, ca martor.

Din curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale (fig. 1) ale sorbaţilor bentonită-diazepam, se constată următoarele:

Sorbatul cu bentonită de Valea Chioarului este stabil pînă la 40°C şi prezintă o pierdere în greutate de aproximativ 10,12% între 40 şi 200°C, cu apariţia în curba ATD a unui efect endotermic puternic la 150°C. Între 200 şi 490°C descompunerea este mai lentă, cu un slab efect exotermic în curba ATD la 350°C; după 400°C pierderea în greutate este mai accentuată, aproximativ 7,80%, şi este însoţită în curba ATD de două efecte exotermice mai puternice la 560 şi 760°C, datorită eliminării prin ardere a substanţelor organice şi a moleculelor de apă din grupele OH ale reţelei montmorilonitului. În curba ATD, apare un efect endotermic la 880°C.

Termograma sorbatului de diazepam cu bentonită de Gurasada indică o stabilitate termică pînă la 40°C şi un efect exotermic foarte slab la 70°C în curba ATD. Între 60 şi 170°C se observă în TG o pierdere în greutate de aproximativ 5,12%, iar în ATD un efect slab endotermic de 120°C; între 170 şi 510°C descompunerea este mai lentă, cu apariţia a două efecte slab exotermice în ATD, pentru ca între 510 şi 710°C să urmeze o descompunere mai accentuată, cu o pierdere în greutate de aproximativ 5,12% şi apariţia unui efect exotermic la 700°C. La 820°C curba TG indică un uşor cîştig în greutate, datorită, probabil, adsorbţiei unui compus de ardere.

Studiul röntgeno-structural. Valorile distanţelor reticulare şi ale intensităţii reflexelor distincte, determinate prin metoda difractometrică, cu ajutorul unui difractometru TUR-M-61, cu anticatodă de cupru de 40 kV şi 19 mA (tabelul 2 şi fig. 2), demonstrează următoarele:

Tabelul 2

DISTANŢELE RETICULARE ŞI INTENSITATEA REFLEXELOR PRINCIPALE

Nr. crt.	Bentonită de Valea Chioarului		Bentosorbat de Valea Chioarului — diazepam		Bentosorbat de Gurasada—diazepam	
	d/n	*i*	*d/n*	*i*	*d/n*	*i*
1	12,6170	*f.i.*	15,4910	*f.i.*	15,4910	*f.i.*
2	7,1320	*s.*	5,0633	*s.*	8,5809	*f.s.*
3	6,3203	*s.*	4,4357	*i.*	4,6880	*f.s.*
4	6,1884	*s.*	4,0367	*f.i.*	6,5532	*f.s.*
5	6,0209	*s.*	—	—	5,7118	*i.*
6	4,4357	*i.*	—	—	—	—
7	4,0357	*f.i.*	—	—	—	—
8	3,1184	*s.*	—	—	—	—
9	2,5196	*i.*	—	—	—	—

i = intens *f.i.* = foarte intens *s* = slab *f.s.* = foarte slab.

— difractogramele bentosorbaţilor sînt identice cu cea a martorului, bentonita de Valea Chioarului, exceptînd picul de la $d = 12{,}617$, caracteristic montmorillonitului în direcţia axei C, care este deplasat în bentosorbaţi la o distanţă superioară, $d = 15{,}491$ (f.i.);

— adsorbţia moleculelor de diazepam pe montmorillonit are loc între pachetele de straturi ale acestuia, determinînd o creştere a distanţei reticulare

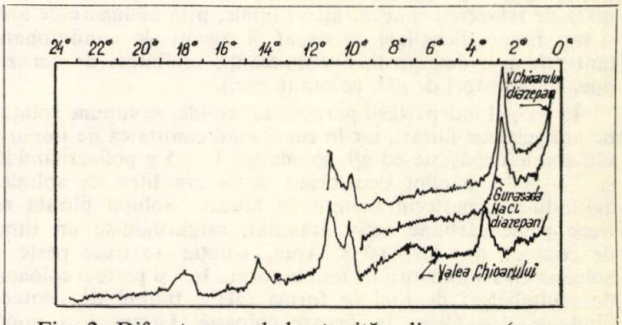


Fig. 2. Difractogramele bentonită—diazepam (comparativ cu martor).

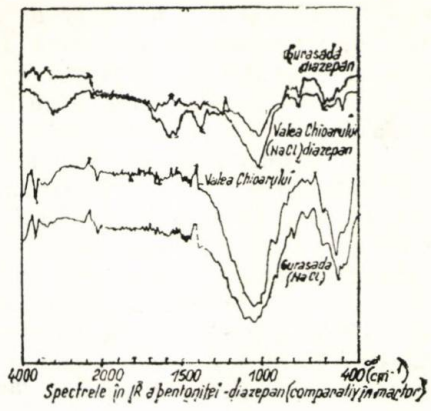


Fig. 3

$d = 001$. Fixarea diazepamului are loc în cadrul unui proces complex, probabil de schimb ionic între molecula diazepamului şi ionii compensatori ai bentonitei, între molecula de montmorillonit şi ionii de hidroniu, însoţit de un proces de fiziosorbţie prin forţe van der Waals a diazepamului pe montmorillonit [7, 8].

Studiul spectral în IR. Spectrele în IR ale sorbaţilor de diazepam cu bentonite de Valea Chioarului şi Gurasada, efectuate în stare solidă (pastile KBr) cu ajutorul unui aparat Schimdzu-Recording IR-27-g, în domeniul spectral 400—4000 cm^{-1}, comparativ cu aceleaşi bentonite înainte de adsorbţie şi diazepamul (fig. 3), indică următoarele:

— micşorarea intensităţii benzii caracteristice ν(Si—O) de la 500 cm^{-1} şi apariţia unor benzi în plus la aproximativ 540 şi 600 cm^{-1}, caracteristice nucleului grupării clor-benzen din molecula diazepamului;

— modificări mari în domeniile 1 200—4 000 cm^{-1}; de exemplu, banda de la aproximativ 1 680 cm^{-1}, caracteristică grupării > C = 0 din molecula diazepamului, este în spectrul sorbaţilor mai puţin intensă;

— apariţia în spectrul sorbaţilor a unor benzi caracteristice grupării aromatice la 1 560 cm^{-1} (Valea Chioarului) şi 1 540 cm^{-1} (Gurasada) foarte slabe [6];

— benzile ν(NH) caracteristice diazepamului de la aproximativ 3 390 cm^{-1} [6] apar sub formă de benzi lărgite în jur de 3 200 cm^{-1}, în cazul ambilor sorbaţi, prezentînd o intensitate redusă în cazul bentosorbatului de Gurasada.

Concluzii

Studiul sistemului bentonită-diazepam indică existenţa unor interacţiuni între componente, bazate pe capacitatea mare de adsorbţie a bentonitelor studiate, faţă de diazepam. Stabilitatea sorbatului bentonită-diazepam poate fi însoţită, la asocierea acestor componente în forme farmaceutice (comprimate, drageuri, suspensii), de micşorarea pînă la anulare a acţiunii farmacologice a diazepamului. Din această cauză, astfel de asocieri trebuie evitate, în schimb aceste bentonite pot fi utilizate ca antidot în intoxicaţii cu diazepam.

Bibliografie

1. Lafeniac, H., Fr. Demande, **2**, nr. 181, 1974, p. 590.
2. Chllabola, M., Cs. Farm., **2**, 1953, p. 230.
3. Trandafilov, T., Pharmazie, **2**, 1967, p. 109.
4. Popescu, C., Brăileanu, Cl., Indreptar farmaceutic, Ed. medicală, Bucureşti, 1976.
5. Boman, G., Lundgren, P., Stpernström, G., Europ. J. Clin. Pharmacol., **8**, 1975, p. 293.
6. Florey, K., Analytical profiles of drug substances, I, Acad. Press, 1972.
7. Swartzen, Aelen, S. L., Matijevic, E., Chem. Rew., 3, 1974, p. 74.
8. Weaver, C. E., Pollard, L. D., The Chemistry of Clay Minerals, Ed. Elsevier, New-York, 1973.
9. Tiniş, V., Cercetări asupra unor bentonite indigene şi valorificarea lor practică. Teză de doctorat, I.M.F., Cluj-Napoca, 1976.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU REGENERAREA SOLUŢIEI DE ANTIGEL UZATE
BREVET R.S.R. nr. 62946

Invenţia se referă la un procedeu pentru regenerarea soluţiei de antigel uzate, prin îndepărtarea în totalitate a impurităţilor de natură mecanică, chimică, petrolieră, urmată de refacerea concentraţiei iniţiale, prin adăugare de apă şi/sau monoetilenglicol proaspăt şi agenţi de condiţionare (antioxidanţi, detergenţi, antispumanţi, inhibitori de coroziune, stabilizatori de *p*H, coloranţi etc.).

În scopul îndepărtării particulelor solide, se supune soluţia de antigel unei filtrări, iar în cazul cînd cantitatea de impurităţi solide depăşeşte 80 g/l, se adaugă 1 — 5 g poliacrilamidă şi 5 — 50 g pămînt decolorant la fiecare litru de soluţie, agitîndu-se amestecul înainte de filtrare. Soluţia filtrată se trece peste cărbune activ granulat, asigurîndu-se un timp de contact de 20 — 60 s Apoi, soluţia se trece peste o coloană cu schimbători de ioni în forma H^+ şi peste o coloană de schimbători de ioni în forma OH^-, timpul de contact fiind de 1 — 60 s. la fiecare coloană. Urmează o nouă trecere peste cărbune activ, obţinîndu-se o soluţie care poate fi folosită ca soluţie antigel, prin corectarea conţinutului în monoetilenglicol şi adaos de agenţi de condiţionare.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— consumuri minime de produse auxiliare şi reactivi pentru regenerarea antigelului uzat;

— tehnologie simplă, cu utilaje accesibile şi cu un control de calitate simplu şi de înalt randament;

— calitate ireproşabilă la produsul antigel uzat regenerat;

— consum minim de energie pentru regenerarea antigelului uzat;

— asigură recuperarea integrală a antigelului uzat care, după maximum doi ani de folosire, ar trebui să fie aruncat, poluînd apa;

— micşorează substanţial consumul de monoetilenglicol pentru economia naţională, care este o materie primă de bază pentru fabricarea de fibre şi fire poliesterice;

— instalaţia de regenerare este simplă, economică, putînd să fie realizată şi pentru mici unităţi economice consumatoare de antigel, cum sînt autobaze de diverse profiluri etc.

Dosar nr. 77177 Int. Cl.²: C 09 K 3/12
Data înregistrării: 3.01.1974 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 30.01.1978 chimică Dudeşti-Bucureşti.

EUGEN SEGAL
RALUCA WEISS
DUMITRU FĂTU

Cinetica descompunerii termice a $BaCO_3$ în prezența ZrO_2

D.C. 546.431'264 : 542.92 : 543.422.8

The kinetics of the thermic decomposition of $BaCO_3$ in the presence of ZrO_2 has been studied by using the thermogravimetric analysis (TG), the derived thermogravimetric (DTG), the thermo-differential (DTA) and the roentgenographic methods. The results obtained show that the decomposition velocity presents maximum values for the molar ratio $ZrO_2/BaCO_3 = 0.5$.

Studiile referitoare la interacțiunea carbonatului sau oxidului de bariu cu bioxidul de zirconiu și bioxidul de titan au avut ca scop stabilirea condițiilor în care se formează titanații și zirconații de bariu, care stau la baza produselor de obținere a materialelor ceramice superrefractare și a dielectricilor din condensatoarele ceramice.

Prin adăugarea de amestecuri de diferiți alți oxizi metalici în sistemul oxidic dat, se îmbunătățesc unele proprietăți (rezistența chimică, mecanică, termică etc.) ale maselor ceramice și refractare. Astfel, adăugarea de ZrO_2 determină creșterea stabilității materialelor ceramice față de acizi. În multe sisteme de oxizi se obțin variate tipuri de materiale refractare. Sistemele refractare ternare conțin:

$$ZrO_2—Al_2O_3—BeO;$$

$$ZrO_2—BeO—(MO,\ MO_2); \qquad M = Ca,\ Ce, \ldots$$

$$ZrO_2—ThO_2—MO; \qquad M = Ca,\ Mg$$

iar cele polinare:

$$(CeO \cdot ZrO_2)—MO,\ M_2O_3,\ MO_2);$$

$$(ZrO_2 \cdot ThO_2)—Al_2O_3—BeO,\ \text{etc.}$$

Materialele ceramice obținute în sistemele oxidice $SrO—TiO_2$, $SrO(BaO—ZrO_2)$ formează dielectrici cu constantă dielectrică mare utilizați pentru construirea condensatoarelor de diferite tipuri [1, 2].

În această lucrare se prezintă un studiu cinetic al procesului de interacțiune a $BaCO_3$ și ZrO_2 în condițiile încălzirii amestecului de reacție pînă la temperatura de 1500°C.

Rezultatele obținute permit elucidarea mecanismului unor procese care preced și facilitează desfășurarea reacției de obținere a oxizilor dubli.

Aparatură și substanțe utilizate

S-a utilizat $BaCO_3$, Merck și ZrO_2 de proveniență Carlo Erba. Curbele de analiză termică au fost trasate cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapesta tip Paulik Paulik Erdey, iar pentru obținerea diagramelor Debye Scherrer s-a utilizat un difractometru Phillips.

Rezultate și discuții

În figura 1 se prezintă curbele de analiză termogravimetrică (ATG), termogravimetrică derivată (ATGD) și analiză termică diferențială (ATD) corespunzătoare încălzirii $BaCO_3$ pur, cu viteza $\beta = 6{,}8$°C/min, în atmosferă statică de aer.

Vîrfurile endotermice situate pe curba ATD la temperaturile de 811 și 982°C corespund tranziției $BaCO_3$ de la structura rombică la cea hexagonală, respectiv de la structura hexagonală la cea cubică [3]. Descompunerea termică se desfășoară cu viteză apreciabilă începînd de la temperatura de 1 060°C.

La temperatura de 1 268°C se înregistrează pe curbele ATD și ATGD vîrfurile corespunzătoare procesului endotermic de descompunere a $BaCO_3$ conducînd la formarea eutecticului $BaO \cdot 2BaCO_3$, avînd o stabilitate termică mai pronunțată [4].

Ultimul proces endotermic, care decurge cu viteza maximă la temperatura de 1 340°C, este atribuit transformării eutecticului $BaO \cdot 2BaO_3$ în oxid de bariu. Cristalizarea acestuia din urmă este pusă în evidență prin efectul exotermic observabil la temperatura de 1 380°C pe curba ATD.

Adaosul de ZrO_2 în probele de $BaCO_3$ mărește considerabil viteza reacției de descompunere și conduce la deplasarea vîrfurilor corespunzătoare spre temperaturi mai scăzute. Rezultate similare au fost semnalate în cazul sistemelor $CrO_3—Al_2O_3$ [5] și $Ag_2CO_3—CdCO_3$ [6].

Acest efect este ilustrat în figura 2 în care se prezintă variația vitezei de reacție la temperatura de

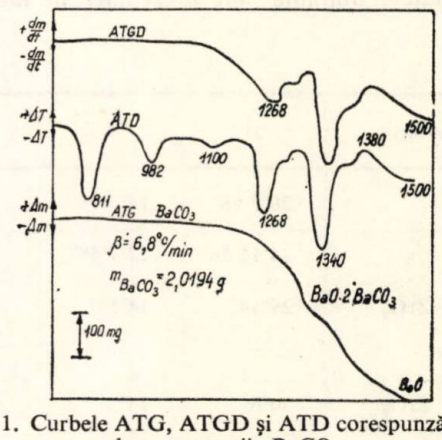


Fig. 1. Curbele ATG, ATGD și ATD corespunzătoare descompunerii $BaCO_3$.

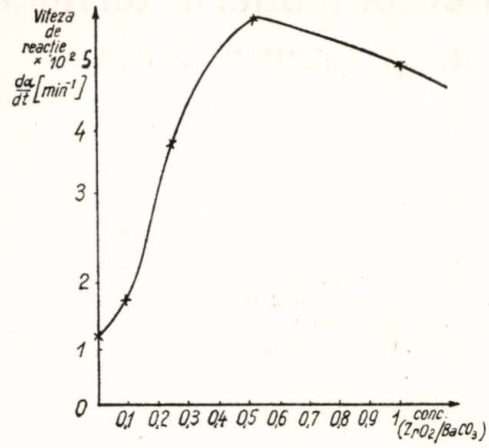


Fig. 2. Variația vitezei „r" a reacției: 3 $BaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow$ BaO—2 $BaCO_3$ + CO_2 în funcție de raportul molar $ZrO_2/BaCO_3$.

1 140°C în funcție de raportul molar $ZrO_2/BaCO_3$. Se observă că viteza maximă de descompunere se înregistrează pentru valoarea de 0,5 a raportului molar, după care intervine o ușoară scădere.

Parametrii cinetici ai reacției de formare a eutecticului au fost calculați prin două metode, una integrală [7], iar alta, diferențială, cu ajutorul ecuațiilor:

$$\log\left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]_{n=1} = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2{,}303R}\cdot\frac{1}{T} \quad (1)$$

$$\log\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} = \log A - \frac{E}{2{,}303R}\frac{1}{T} \quad (2)$$

în care:

- α reprezintă gradul de descompunere;
- T — temperatura absolută;
- A — factorul preexponențial;
- E — energia de activare;
- n — ordinul de reacție;
- R — constanta universală a gazelor.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

$ZrO_2/BaCO_3$	Energia de activare, kcal/mol	Constanta de viteză, min^{-1}	Factor preexponențial, min^{-1}
0/1	72,2	0,012	$1{,}62\cdot10^{9}$
0,1/1	91,5	0,019	$0{,}229\cdot10^{13}$
0,25/1	91,5	0,061	$0{,}707\cdot10^{13}$
0,5/1	91,5	0,108	$1{,}25\cdot10^{13}$
1/1	76,2	0,078	$4{,}08\cdot10^{10}$

Energia de activare crește pînă la valori ale raportului molar de 0,5. Cu toate acestea, constanta de viteză, precum și viteza de reacție cresc, deoarece factorul preexponențial variază în același sens cu energia de activare.

Influența exercitată de adaosul de ZrO_2 asupra cineticii de descompunere a $BaCO_3$ se explică prin migrarea ZrO_2 pe suprafața granulelor de $BaCO_3$ (fig. 3).

Impuritățile de ZrO_2 fixate de granulele de $BaCO_3$ constituie centrii de inițiere a reacției de descompunere.

O dovadă a migrării superficiale a ZrO_2 o constituie faptul că raportul intensităților liniilor de difracție a $BaCO_3$ și ZrO_2 descrește la calcinare, chiar dacă acest tratament are loc la o temperatură inferioară celei de descompunere a carbonatului.

Stratul superficial de ZrO_2 absoarbe în mare măsură atît radiația incidentă, cît și cea difractată de $BaCO_3$, ceea ce duce la scăderea raportului intensităților. Astfel, pentru amestecul de reacție necalcinat și cel calcinat acest raport are, în cazul distanțelor interplanare de 2,571 și 2,805 A°, valorile:

$$\left(\frac{I_{2{,}571\ BaCO_3}}{I_{2{,}805\ ZrO_2}}\right)_{\text{necalcinat}} = 2{,}82$$

$$\left(\frac{I_{2{,}571\ BaCO_3}}{I_{2{,}805\ ZrO_2}}\right)_{\text{calcinat la 800 °C}} = 1{,}45$$

Difuziunea ZrO_2 pe suprafața granulelor de $BaCO_3$ duce la grade de acoperire mai mari, în cazul probelor cu raport molar $ZrO_2/BaCO_3$ egal cu unitatea, deoarece numărul punctelor de contact al granulelor de $BaCO_3$ și ZrO_2 este mai mare. În consecință, stratul superficial, relativ compact, de ZrO_2 opune rezistență față de procesul de difuziune a CO_2 rezultat din

Tabelul 2

Substanța	2θ	θ	$\cos\theta$	B°	$B_c^0 = B^0 - B_{Si}^0$	$B_c(rad) = B_c^0\frac{\pi}{180^\circ}$	$D_A{}^0 = \frac{\lambda(A^\circ)}{B_c(rad)\cos\theta}$
ZrO_2	28°7′48″	14°3′54″	0,970	14,63′	5,63′	0,0016	971,1
$BaCO_3$	24°15′36″	12°7′48″	0,978	24′	15′	0,0044	361
$BaCO_3 + ZrO_2$ (1/1) calcinat	29°54′	14°57′	0,966	16,87′	7,88′	0,0023	696
$BaCO_3 + ZrO_2$ (1/0,5) calcinat	30°6	15°3′	0,966	16,5′	7,5′	0,0022	732

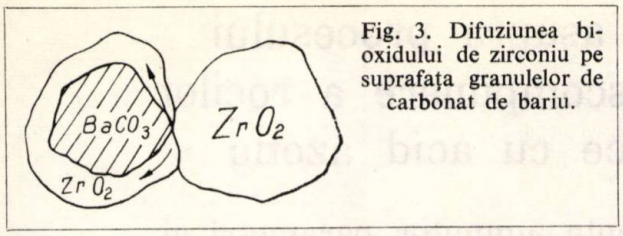


Fig. 3. Difuziunea bioxidului de zirconiu pe suprafaţa granulelor de carbonat de bariu.

reacţie, ceea ce explică scăderea valorilor constantei de viteză în raport cu probele caracterizate prin raportul molar = 0,5. O dovadă suplimentară în acest sens o constituie şi faptul că valorile diametrelor granulelor de zirconat obţinut prin calcinarea amestecului de reacţie la 1 500°C au valori cuprinse între cele ale reactanţilor, după cum rezultă din datele tabelului 2.

Dimensiunile medii ale granulelor solide au fost calculate din semilărgimea „B" a maximelor de difracţie, folosind în acest scop formula lui Scherrer:

$$D = \frac{0{,}9\lambda K_\alpha}{B \cos \Theta} \qquad (3)$$

în care:

λ este lungimea de undă; $\lambda K\alpha Cu = 1{,}542$ A°

Θ — unghiul de difracţie Bragg

Concluzii

Cinetica descompunerii $BaCO_3$ este modificată apreciabil de prezenţa ZrO_2. Viteza de descompunere şi constanta de viteză prezintă valori maxime pentru raportul molar $ZrO_2/BaCO_3 = 0{,}5$; aşadar, pentru obţinerea zirconatului de bariu, în urma interacţiunii BaO rezultat din descompunerea $BaCO_3$ este avantajos să se utilizeze probe caracterizate prin această valoare a raportului molar; Difracţia cu raze X arată că în interacţiunea $BaCO_3 + ZrO_2$ reactantul difuzant îl constituie ZrO_2.

Bibliografie

1. Macarovici, C. Gh., Macarovici, D., „Chimia oxizilor dubli şi utilizările lor" Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975, p. 165, 166, 174.
2. Radovici, C., „Teză de doctorat", Centrul de chimie fizică, Bucureşti, 1976.
3. Sato, T. şi Yamashita, S., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., **56**, 1934, p. 340.
4. Hackspill, L. şi Wolf, G., Compt. rend., **204**, 1937, p. 1802
5. Bencovski, A., Caraman, A., Fătu, D., Pop, E., Segal, E. şi Şerban, Gh., J. Therm. Anal. **5**, 1973, p. 427.
6. Pannetier, G. şi Fătu, D., Rev. Rom. Chim., **17**. 1972, p. 1805.
7. Coats, A. W. şi Redfern, P., J. Nature, **21**, 1964, p. 68.

* * *

recenzie

* * * Polymer Engineering Composites. **Ingineria compozitelor pe bază de polimeri.** Editor M.O.W. Richardson. Ed. Applied Science Publishers, London, 1977, 568 pag.

Volumul face parte din seria „Ştiinţa materialelor" şi tratează despre materialele plastice armate, denumite mai frecvent compozite, produse cu structură complexă (în majoritatea cazurilor bicomponente), solicitate din ce în ce mai mult în diferite sectoare tehnice, datorită proprietăţilor fizico-mecanice deosebite pe care le posedă.

Lucrarea cuprinde 13 capitole, fiecare fiind redactat de un alt specialist; ea acoperă aspectele legate de natura componenţilor, structura, proprietăţile şi principalele aplicaţii ale compozitelor, privite ca materiale plastice armate:

1. Introducere generală.
2. Rezistenţa, duritatea şi oboseala compozitelor pe bază de polimeri.
3. Proprietăţile vîscoelastice ale compozitelor pe bază de polimeri.
4. Rigiditatea compozitelor pe bază de polimeri.
5. Uzura compozitelor pe bază de polimeri.
6. Dilatarea termică a compozitelor.
7. Proprietăţile termice şi electrice.
8. Comportarea compozitelor la foc.
9. Aplicaţii ale compozitelor în construcţii.
10. Aplicaţii ale compozitelor în tribologie.
11. Aplicaţii ale compozitelor în transport.
12. Aplicaţii ale compozitelor în confecţionarea mobilei şi obţinerea unor articole de uz casnic.
13. Aplicaţii ale compozitelor în ambalare şi depozitare.

În capitolul introductiv se face un istoric al folosirii diferitelor tipuri de compozite, se definesc aceste structuri complexe şi se insistă asupra fazei continue şi a celei dispersate, care participă la alcătuirea unor astfel de structuri.

În următoarele trei capitole se discută în detaliu aspecte teoretice şi practice legate de cele mai importante proprietăţi fizico-mecanice ale compozitelor constituite din polimeri.

Comportarea la uzură a lagărelor din diferite tipuri de compozite constituie obiectul capitolului 5. Se analizează aici comportarea lagărelor din PTFE, poliacetali sau polifenilensulfură ce operează fără lubrifianţi, în apă sau prin lubrifiere cu uleiuri sau grăsimi.

Unele proprietăţi termice şi electrice ale elementelor ce intră în structura compozitelor, sînt abordate în capitolele 6 şi 7.

Subiectul capitolului următor îl constituie consideraţiile legate de proprietăţile ignifuge ale materialelor compozite. Capitolul începe cu tratarea arderii, a pirolizei şi a descompunerii termice a unor polimeri folosiţi curent la fabricarea materialelor plastice armate, ca poliesteri, poliuretani, fenoplaste. În continuare se abordează probleme privind întîrzietorii de ardere (mecanismul de acţiune, efecte sinergetice etc.), formarea flăcării şi a fumului, standardizarea şi metodele de testare.

În capitolul 9 se descriu cîteva aplicaţii în construcţii, prin infiltrarea polimerului, prin formarea de agregate cu ajutorul compuşilor macromoleculari şi prin folosirea spumelor pe bază de termoplastice sau termoreactive.

Aplicaţiile în tribologie (capitolul 10) privesc: lagărele, polimerii şarjaţi cu uleiuri, materialele plastice armate cu fibre din PTFE, polimerii termoreactivi şarjaţi cu fibre, elementele de lagăre, materialele de fricţiune, curelele de transmisie, benzile transportoare, elementele de etanşare etc.

Capitolul al 11-lea este destinat aplicaţiilor materialelor plastice armate în transportul rutier, maritim şi aerospaţial. În ultimele două capitole se insistă asupra materialelor plastice şarjate cu lichide sau solide, polistirenului expandat, spumelor poliuretanice rigide, spumelor obţinute prin injecţie sau extrudere, spumelor sinterizate, spumelor cu structură sandviş, spumelor flexibile, funcţiunilor pe care trebuie să le îndeplinească compozitele folosite ca ambalaje, măsurilor de ordin biologic ce trebuie luate la utilizarea compozitelor în ambalarea alimentelor.

La redactarea fiecărui capitol s-a recurs într-o măsură accentuată la calculul matematic şi se dau numeroase exemple concrete din practică. Lucrarea este de nivel superior şi conţine, în afara unei bibliografii foarte bogate, 96 tabele şi 220 diagrame şi fotografii. Ea se adresează în primul rînd producătorilor de materiale plastice armate, dar şi celor care le aplică în diferite sectoare economice; este utilă tuturor specialiştilor din domeniul polimerilor înalţi.

D. FEDELMAN

GHEORGHE PÂRLEA
AUREL IOVI
MARIA PÂRLEA

Studii asupra procesului de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic

I. Influența anumitor parametri ai procesului asupra efectului termic global

D.C. 661.85

The paper presents the researches regarding the influence of the nitric acid concentration, the HNO_3: apatite and the temperature upon the thermic effect of the decomposition process of the apatite with nitric acid.

În ultimul timp, atît pe plan mondial, cît și național, s-a dezvoltat producția de îngrășăminte complexe concentrate, de tip N—P—K, care are la bază procesul de prelucrare cu acid azotic a rocilor fosfatice. Una dintre fazele importante ale acestui proces este descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic [1]. Pentru descompunere se utilizează acid azotic de concentrație 45—65%. Rocile fosfatice utilizate fiind diferite (apatite și fosforite) și de compoziție variabilă, în funcție de proveniență, procesul de descompunere cu acid azotic este foarte complex din punct de vedere chimic.

Pentru proiectarea aparaturii fazei de descompunere și pentru conducerea corectă a procesului autotermic în condiții optime, este necesar să se cunoască efectul termic. În literatura de specialitate nu există date referitoare la acest efect. În același timp, procesul de descompunere fiind foarte complex, evaluarea teoretică a efectului termic nu este posibilă, și ca atare se impune determinarea lui experimentală.

În acest sens s-a determinat efectul termic al procesului de descompunere a apatitei cu acid azotic.

În această lucrare se prezintă datele obținute experimental privind influența diferiților parametri ai procesului asupra efectului termic.

Determinarea efectului termic la descompunerea apatitei cu acid azotic se bazează pe măsurarea continuă a diferenței de temperatură (ΔT) dintre mediul de reacție și mediul de referință, în funcție de timp. Aceasta se realizează prin înregistrarea curbelor termice diferențiale ATD, determinate de către efectul termic rezultat în urma reacției și compararea lor cu cele rezultate în urma unui efect termic de referință (efect Joule-Lenz) (fig. 1).

Prelucrarea matematică a unor astfel de curbe, în vederea obținerii valorii efectului termic, se bazează pe următoarele considerente [2—4]:

Căldura degajată în timpul reacției, într-un interval de timp foarte scurt (dt), este proporțională cu cantitatea de substanță care reacționează:

$$dQ = Q \cdot dm \qquad (1)$$

unde Q este căldura degajată de unitatea de masă de reactant. O parte din această căldură va determina ridicarea temperaturii în mediul de reacție:

$$dQ_1 = (C \cdot m + C_a \cdot m_a)\, dT \qquad (2)$$

unde:

C, m este capacitatea calorică și masa amestecului de reacție;
Ca, m_a — capacitatea calorică, respectiv masa componenților vasului calorimetric.

O altă parte se va elimina prin pereții vasului de reacție către mediul exterior, respectîndu-se legea lui Newton, valabilă pentru diferențe mici de temperatură (ΔT):

$$dQ_2 = K \cdot \Delta T \cdot dt \qquad (3)$$

unde:

K este constantă de răcire.

Din relațiile (1), (2) și (3) se obține:

$$Q \cdot dm = (C \cdot m + C_a \cdot m_a)\, dT + K \cdot \Delta T \cdot dt \qquad (4)$$

Considerînd $C \cdot m$, $C_a \cdot m_a$ și Q constante în cazul unei determinări, prin integrarea ecuației (4) rezultă:

$$m_0 - m' = \frac{C \cdot m + C_a \cdot m_a}{Q} \int_{T_0}^{T} dT + \frac{K}{Q} \int_0^t \Delta T \cdot dt \qquad (5)$$

sau:

$$m_0 - m' = \frac{C \cdot m + C_a \cdot m_a}{Q} (T_t - T_0) + \frac{K}{Q} \int_0^t \Delta T \cdot dt \qquad (5')$$

unde:

m_0 este cantitatea inițială de reactant;
$m_0 - m'$ — cantitatea de substanță reacționată în intervalul de timp de la 0 la t.

În cazul reacțiilor ireversibile, dacă se consideră că întreaga cantitate de substanță a reacționat pînă la $t = \infty$, integrala $\int_0^t \Delta T \cdot dt$ este egală cu suprafața A (fig. 1).

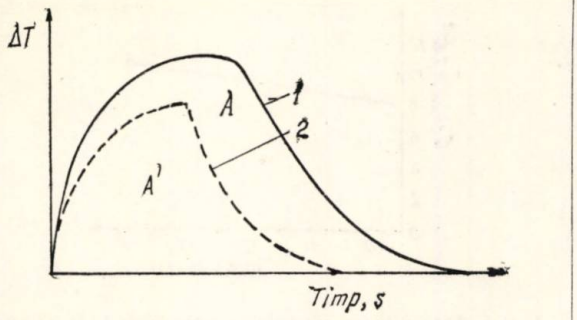


Fig. 1. Curbele termice diferențiale ATD:
1 — curba experimentală; *2* — curba determinată de către efectul Joule-Lenz.

În aceeași situație, primul termen din partea dreaptă a ecuației este egal cu zero, deoarece $T_\infty = T_0$ (fig. 1), respectiv $\Delta T = 0$.

Prin urmare:

$$m_0 = \frac{K}{Q} \cdot A \tag{6}$$

sau:

$$Q = \frac{K}{m_0} \cdot A \tag{6'}$$

Pentru determinarea efectului termic este necesară cunoaștereac onstantei de răcire K. Aceasta se determină dînd sistemului, după terminarea reacției, o cantitate de căldură cunoscută:

$$Q' = K \cdot A' \tag{7}$$

unde A' este suprafața delimitată de curba ATD, determinată de efectul termic cunoscut (efect Joule-Lenz).

Înlocuind pe K în expresia (6') se obține relația:

$$Q = \frac{Q'}{m_0} \cdot \frac{A}{A'} \tag{8}$$

sau efectul termic global:

$$Q_{global} = Q \cdot m_0 = Q' \cdot \frac{A}{A'} \tag{8'}$$

În cercetările experimentale s-au utilizat acid azotic chimic pur și apatită de Cola. Schema instalației de laborator utilizată este redată în figura 2. La un volum constant de acid azotic (50 ml), de o anumită concentrație și temperatură constantă, s-a adăugat o cantitate de apatită, corespunzătoare unui raport molar definit al celor doi reactanți.

La o concentrație constantă a acidului azotic, raportul molar HNO_3:apatită s-a modificat prin cantitatea de apatită introdusă în reacție, respectiv la cantitatea constantă de apatită prin variația concentrației acidului azotic.

Procesul de descompunere s-a condus sub o agitare continuă și constantă. Din momentul introducerii apatitei ($t = 0$) s-a înregistrat curba termică diferențială ATD (*1*, fig. 1). După terminarea reacției s-a dat sistemului o cantitate de căldură cunoscută, înregistrîndu-se curba termică diferențială ATD corespunzătoare (*2*, fig. 1). Prin evaluarea suprafețelor A și A', delimitate de curbele *1* și *2* (fig. 1), cu ajutorul relației (8'), s-a calculat efectul termic global al procesului.

Determinările efectuate au urmărit influența diverșilor parametri ai procesului de descompunere a apatitei cu acid azotic (concentrația acidului azotic, raportul HNO_3:apatită, temperatură) asupra efectului termic global. Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 3—6.

La concentrații constante ale acidului azotic (fig. 3), cuprinse între 20 și 60%, efectul termic global al procesului practic nu variază odată cu creșterea raportului molar HNO_3:apatită. Se remarcă, însă, o ușoară abatere pentru concentrația de 70% la raportul 10,7:1.

La raport constant HNO_3:apatită efectul termic global al procesului crește odată cu mărirea concentrației acidului azotic (fig. 3).

Efectul termic global variază liniar cu creșterea concentrației acidului azotic, respectiv cu creșterea corespunzătoare a cantității de apatită, la volum și raport constant al reactanților, în toate cazurile, ceea ce confirmă o reproductibilitate bună a datelor experimentale (fig. 4).

În cazul menținerii constante a cantității de apatită (25,8 g) și a volumului reactanților, modificînd raportul reactanților prin variația concentrației acidului azotic, se constată o ușoară creștere liniară a efectului termic global odată cu mărirea raportului

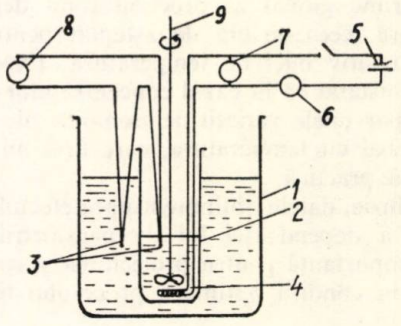


Fig. 2. Schema instalației experimentale:
1 — ultratermostat; *2* — vas de reacție; *3* — termocuplu diferențial; *4* — rezistența de încălzire; *5* — sursă de curent; *6* — ampermetru; *7* — voltmetru; *8* — sistem de înregistrare a curbelor ATD; *9* — agitator.

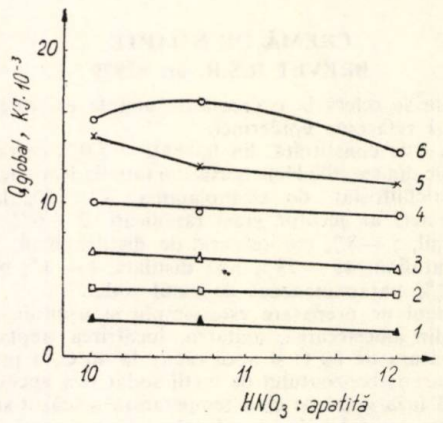


Fig. 3. Dependența efectului termic global de raportul HNO_3: apatită, la 25°C și diferite concentrații constante ale acidului azotic:
1 — 20%; *2* — 30%; *3* — 40%; *4* — 50%; *5* — 60%; *6* — 70%.

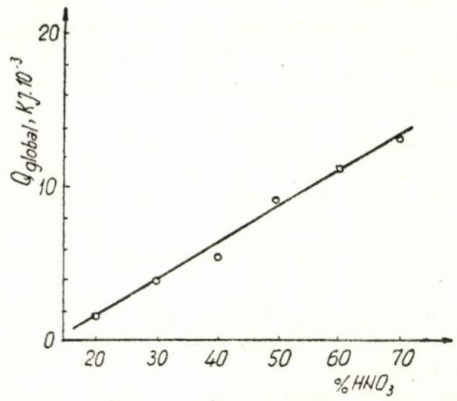


Fig. 4. Dependența efectului termic global de concentrația acidului azotic, la 25°C și raport HNO_3: apatită = 12:1.

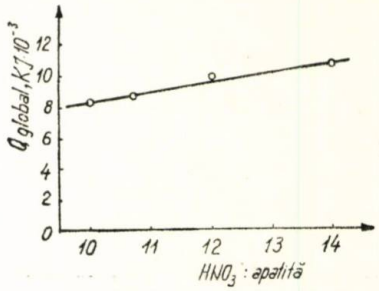


Fig. 5. Dependența efectului termic global de raportul HNO_3:apatită, la 25°C și o concentrație variabilă a acidului azotic.

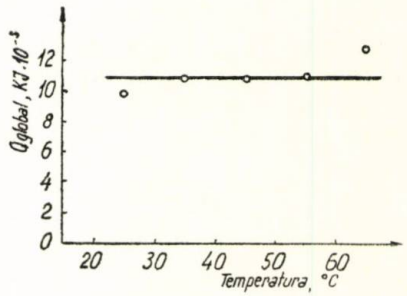


Fig. 6. Dependența efectului termic global de temperatură, la raport HNO_3: apatită = 12:1, la o concentrație a acidului azotic de 56%.

HNO_3: apatită (fig. 5). Această variație este determinată de creșterea concentrației acidului azotic în masa de reacție.

Din datele experimentale (fig. 6) pentru o concentrație a acidului azotic de 56% și la un raport HNO_3: apatită = 12:1, rezultă că în domeniul de temperatură 25—65°C, domeniu în care se lucrează practic, efectul termic global al procesului nu depinde de temperatură, ceea ce era de așteptat pentru aceste diferențe relativ mici de temperatură. Experimental s-a mai constatat că în cazul concentrațiilor mai mici de 50% apar unele variații neînsemnate ale efectului termic global cu temperatura, care însă nu prezintă importanță practică.

În concluzie, datele obținute asupra efectului termic global și a dependenței lui de parametrii studiați prezintă importanță pentru proiectarea și conducerea științifică în condiții optime a procesului tehnologic de descompunere a apatitei cu acid azotic, în vederea obținerii îngrășămintelor complexe N—P—K.

Bibliografie

1. Iovi, A., Tehnologia îngrășămintelor minerale, Ed. didactică și pedagogică, București, 1977.
2. Borchard, H. J. Daniels, F., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1957, p. 41.
3. Baumgartner, P., Duhaut, P., Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 1187
4. Ivanov, A. M., Ivanova, L. A., J. Fiz. Him., **49**, 1975,p.2838.

* * *

brevete

CREMĂ DE NOAPTE
BREVET R.S.R. nr. 62979

Invenția se referă la o cremă de noapte utilizată pentru hrănirea și refacerea epidermei.

Crema este constituită din 0,00001 — 5,0% extract apos sau alcoolic din speciile Helleborus din familia Ranunculaceae, 1 — 3% alchilfosfat de alcanolamină, 8 — 12% lanolină, 1 — 3% esteri ai acizilor grași ramificați, 2 — 6% miristat de izopropil, 5 — 8% monostearat de dietilenglicol, 1 — 6% ulei de parafină, 45 — 78% apă distilată, 1 — 3% propilenglicol, 0,2% paraoxibenzoat de metil sodat.

Procedeul de preparare este simplu și ușor de realizat, constînd din amestecarea, agitarea, încălzirea treptată, pînă la temperatura de 80°C și apoi răcire la 40°C, a propenglicolului, paraoxibenzoatului de metil sodat și a apei distilate. Se adaugă faza grasă, și cînd temperatura a scăzut sub 40°C se adaugă extractul hidroalcoolic din planta uscată de Helleborus.

Dosar nr. 80835
Data înregistrării: 18.12.1974
Data publicării: 22.11.1977

Int. Cl.². A 61 K 7/01
Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", București.

PROCEDEU DE OBȚINERE A ESTERILOR METOXIMALONICI
BREVET R.S.R. nr. 62965

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a esterilor metoximalonici prin condensarea metoxiacetatului de metil cu oxalatul de etil.

Procedeul realizează condensarea prin adăugarea oxalatului de etil și metoxiacetatului de metil peste soluția de alcoxid de sodiu în etanol sau metanol la temperatura camerei, timpul de reacție fiind de 4 — 5 ore.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că se vehiculează un singur solvent, față de doi sau trei solvenți care se utilizează în cazul variantelor prezentate de literatură și necesită un timp de reacție redus, obținîndu-se o puritate avansată a produsului.

Dosar nr. 78943
Data înregistrării: 25.05.1974
Data publicării: 25.11.1977

Int. Cl.²: C 07 C 63/34
Titular: Întreprinderea de medicamente, București

LIVIU ONICIU
ION MITRACHE
ELENA BABEŞ-DORNEA

Determinarea unor caracteristici electrice ale electrozilor poroşi din pile de combustie

D.C. 621.352.6

In order to determine the electric characteristics of fuel cell porous electrodes, the polarization by current pulses was used. The present work presents the theoretical justification for the use of current step signals as well as the possibilities of interpretation of the experimental oscillograms — on the basis of the equivalent electric circuit — for the calculation of the resistance of the electrode/electrolyte system and the double layer capacity at electrode/electrolyte interface. Studies are made in alkaline solution, on carbon-black/air and nickel/methanol electrodes in the form they are used in methanol — air fuel cells.

Performanţele pilelor de combustie depind de parametrii electrici ai electrozilor constitutivi. Pentru abordarea studiului, electrozii se asimilează cu un circuit electric echivalent. Neglijînd orice proces inductiv, circuitul electric echivalent pentru un electrod poros este redat în figura 1 [1—3].

Se presupune că polarizarea se face prin impulsuri dreptunghiulare periodice de curent (cu factorul de umplere 0,5) avînd durata „a", perioada de repetiţie $2a$ şi amplitudinea I, după cum se vede în figura 2:

Expresia analitică pentru dependenţa de timp a impulsului „$k + 1$" este:

$$i_k(t) = \mathrm{I}\,[u(t - 2ka) - u(t - (2k + 1)\,a)] \qquad (1)$$

unde $u(t)$ este funcţia treaptă unitate.

Trenul de impulsuri dreptunghiulare periodice de curent va fi:

$$i(t) = \sum_{k=0}^{\infty} i_k(t) \qquad (2)$$

Transformata Laplace a curentului $i(t)$ este:

$$I(p) = \mathfrak{L}\{i(t)\} = \sum_{k=0}^{\infty} I_k(p) \qquad (3)$$

unde $I_k(p)$ este transformata Laplace a lui $i_k(t)$:

$$I_k(p) = \mathfrak{L}\{i_k(t)\} = \frac{I}{p}\,[\mathrm{e}^{-2kap} - \mathrm{e}^{-(2k+1)ap}] \qquad (4)$$

Din figura 1 se observă că:

$$v_T(t) = v_0(t) + v(t) = R_0\,i(t) + v(t) \qquad (5)$$

unde $v_T(t)$, $v_0(t)$ şi $v(t)$ sînt tensiunile electrice notate pe circuitul din figura 1. Notînd cu $v_k(t)$ tensiunea electrică la bornele circuitului paralel RC, corespunzătoare impulsului de curent $i_k(t)$, se obţine:

$$v(t) = \sum_{k=0}^{\infty} v_k(t) \qquad (6)$$

Tensiunea electrică $v_k(t)$ se obţine cu ajutorul inversei transformatei Laplace:

$$v_k(t) = \mathfrak{L}^{-1}\{V_k(p)\} \qquad (7)$$

unde:

$$V_k(p) = Z(p)\,I_k(p) \qquad (8)$$

În relaţia (8), $Z(p)$ este impedanţa operaţională a circuitului paralel RC, care este dată de relaţia:

$$Z(p) = R/(1 + pRC) \qquad (9)$$

Înlocuind relaţiile (4) şi (9) în relaţia (8), se obţine:

$$V_k(p) = \frac{R}{1 + pRC} \cdot \frac{I}{p}\,[\mathrm{e}^{-2\,kap} - \mathrm{e}^{-(2k+1)ap}] \qquad (10)$$

Din relaţiile (7) şi (10), rezultă:

$$v_k(t) = IR\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{t - 2ka}{RC}}\right) u(t - 2ka) -$$

$$- IR\left[1 - \mathrm{e}^{-\frac{t - 2k + 1)\,a}{RC}}\right] \cdot u(t - (2k + 1)\,a) \qquad (11)$$

Înlocuind relaţia (11) în (6) şi ţinînd cont de relaţiile (1) şi (2), se obţine:

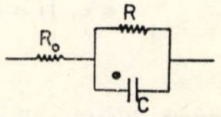


Fig. 1. Circuitul electric echivalent pentru un electrod poros:

R_0 — rezistenţa electrică a electrodului propriu-zis şi a electrolitului din pori; R — rezistenţa de polarizare; C — capacitatea corespunzătoare stratului dublu electric al electrodului.

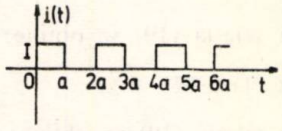


Fig. 2. Tren de impulsuri dreptunghiulare.

$$v(t) = Ri(t) + IR\,e^{-\frac{t}{RC}}\left[\sum_{k=0}^{\infty} e^{\frac{(2k+1)a}{RC}} \cdot u(t-(2k+1)a) - \right.$$

$$\left. - \sum_{k=0}^{\infty} e^{\frac{2ka}{RC}} \cdot u(t-2ka)\right] \quad (12)$$

Din figura 2 se observă că, pentru:

$$2na < t \leqslant (2n+1)a \quad (13)$$

unde: $n = 0,1,2,3,\cdots$
se obține:

$$i(t) = I \quad (14)$$

Condiția (13) se mai poate scrie:

$$t = 2na + \alpha a = nT + \alpha a \quad (15)$$

unde: $\alpha \in (0,1]$ și $T = 2a$ este perioada de repetiție a impulsurilor dreptunghiulare de curent. Înlocuind relațiile (14) și (15) în relația (12), se obține:

$$v(n, \alpha) = IR\left\{1 - \frac{e^{(1-\alpha)\frac{a}{RC}}\left[1 + e^{-(2n+1)\frac{a}{RC}}\right]}{e^{\frac{a}{RC}} + 1}\right\} \quad (16)$$

Din relațiile (14) și (5) se obține:

$$v_T(t) = IR_0 + v(n, \alpha) \quad (17)$$

Din relația (16) se observă că $v(n, \alpha)$ depinde de n, adică, la momentele $t = nT + \alpha a$, care diferă cu un număr întreg de perioade de repetiție a impulsurilor periodice de curent, nu se obține aceeași valoare a tensiunii electrice la bornele circuitului paralel RC, iar conform relației (17), la fel și pentru tensiunea electrică $v_T(t)$, la bornele generale ale circuitului. Dacă $t \to \infty$, adică $n \to \infty$, din relația (16), se obține:

$$\lim_{n\to\infty} v(n, \alpha) = v(\infty, \alpha) = IR\left[1 - \frac{e^{(1-\alpha)\frac{a}{RC}}}{e^{\frac{a}{RC}} + 1}\right] \quad (18)$$

Pentru $\alpha = 1$, adică pentru momentul cînd se termină impulsul de curent, relația (18) devine:

$$v(\infty, 1) = IR\frac{e^{\frac{a}{RC}}}{e^{\frac{a}{RC}} + 1} \quad (19)$$

Deoarece durata „a" a impulsurilor dreptunghiulare periodice de curent poate fi luată în mod arbitrar, se vor considera trei cazuri, comparativ cu mărimea produsului RC, care caracterizează electrodul poros:

1) dacă $a \gg RC$, din relația (19) se obține:

$$v(\infty, 1) \approx IR \quad (20)$$

2) dacă $a \ll RC$, din relația (19) se obține:

$$v(\infty, 1) \approx (1/2)IR \quad (21)$$

3) dacă $a = RC\ \ln 2$, rezultă tot din relația (19):

$$v(\infty, 1) = (2/3)IR \quad (22)$$

Relațiile (20—22) arată că, folosind impulsuri periodice de diferite durate, se obțin expresii diferite ale tensiunii electrice $v(\infty,1)$ ceea ce ar duce la ambiguitate în interpretarea oscilogramelor și, deci, la determinarea parametrilor R și C ai electrodului poros. Necunoscînd apriori valorile R și C, nu se poate ști cînd este îndeplinită vreuna din condițiile 1) — 3) sau oricare alta.

Pentru eliminarea ambiguității în interpretarea oscilogramelor, pentru calcularea parametrilor R și C, se folosește polarizarea printr-un impuls treaptă de curent (fig. 3), pentru care răspunsul de tensiune al electrodului, înregistrat oscilografic, va avea forma din figura 4.

Intensitatea curentului rezultă din figura 3:

$$i(t) = I\ u(t) \quad (23)$$

Transformata Laplace a curentului $i(t)$ (din relația 23) va fi:

$$I(p) = I/p \quad (24)$$

Impedanța operațională a circuitului din figura 1 este:

$$Z_T(p) = R_0 + R/(1 + pRC) \quad (25)$$

Transformata Laplace corespunzătoare tensiunii electrice $v_T(t)$ la bornele terminale ale circuitului din figura 1 este:

$$V_T(p) = I(p) \cdot Z_T(p) \quad (26$$

Relațiile (24) și (25) introduse în (26) dau:

$$V_T(p) = \frac{I}{p}\left(R_0 + \frac{R}{1 + pRC}\right) \quad (27)$$

Aplicînd inversa transformatei Laplace, relației (27), se obține expresia pentru tensiunea electrică $v_T(t)$:

$$v_T(t) = IR_0 + IR\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \quad (28)$$

valabilă pentru $t \geqslant 0$. Din expresia (28) pentru $t = 0$, se obține:

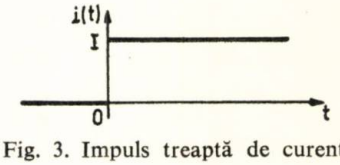


Fig. 3. Impuls treaptă de curent

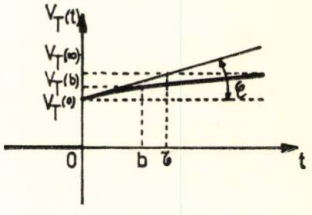


Fig. 4. Oscilogramă înregistrată experimental

$$v_T(0) = IR_0 \tag{29}$$

de unde:

$$R_0 = v_T(0)/I \tag{30}$$

Cu ajutorul relației (30), se calculează rezistența R_0; $v_T(0)$ se determină din oscilogramă (fig. 4), iar I se măsoară cu un ampermetru, regimul fiind galvanostatic.

Din relația (28), pentru $t = \infty$, se obține:

$$v_T(\infty) = I(R_0 + R) \tag{31}$$

iar din relațiile (30) și (31) se obține:

$$R = \frac{1}{I}[v_T(\infty) - v_T(0)] \tag{32}$$

Relația (32) servește la calcularea rezistenței R.

Din relațiile (28), (32) și din figura 4 se obține:

$$\operatorname{tg}\varphi = \lim_{\substack{t\to 0\\ t>0}} \frac{dv_T(t)}{dt} = \frac{I}{C} = \frac{v_T(\infty) - v_T(0)}{\tau} = \frac{RI}{\tau} \tag{33}$$

de unde:

$$C = \tau/R \tag{34}$$

Cu ajutorul relației (34) se calculează capacitatea stratului dublu; τ, așa cum rezultă din figura 4, se determină din oscilogramă, ca fiind abscisa corespunzătoare punctului de intersecție a tangentei duse, la $v_T(t)$ în $t = 0$ (pentru $t > 0$), cu asimptota orizontală $v_T(t) = v_T(\infty)$; R s-a determinat anterior cu relația (32).

Capacitatea C se mai poate calcula cu ajutorul expresiei:

$$C = b/(R\ln 2) \tag{35}$$

unde b este abscisa corespunzătoare punctului de ordonată:

$$v_T(b) = v_T(0) + \frac{v_T(\infty) - v_T(0)}{2} = \frac{v_T(\infty) + v_T(0)}{2} \tag{36}$$

conform figurii 4.

La determinarea lui R și C prin metodele descrise pînă aici determinarea valorii lui $v_T(\infty)$ din figura 4 este imprecisă. Pentru a se evita folosirea valorii $v_T(\infty)$, se consideră un moment t_1 ales arbitrar și momentul $t_2 = 2t_1$, cărora le corespund valorile tensiunilor electrice $v_T(t_1)$ și, respectiv, $v_T(2t_1)$, mărimi ce pot fi determinate grafic din figura 4. Din relația

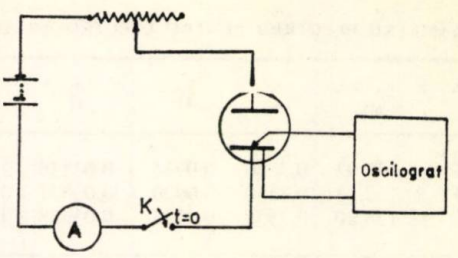


Fig. 5. Instalația experimentală.

(28) se obține formula pentru calcularea rezistenței R și a capacității C:

$$R = \frac{v_T(t_1) - IR_0}{I} \cdot \frac{d}{2d - 1} \tag{37}$$

unde:

$$d = \frac{v_T(t_1) - IR_0}{v_T(2t_1) - IR_0}$$

și:

$$C = \frac{t_1}{R} \cdot \frac{1}{\ln d/(1-d)} \tag{38}$$

Partea experimentală

S-au efectuat determinări ale parametrilor electrici ai electrozilor constitutivi ai pilei de combustie metanol-aer.

Electrodul de metanol, preparat prin presarea pulberii de nichel, funcționează ca electrod total imers într-o soluție KOH 6M și metanol 2,5M.

Electrodul de aer este de tip gaz-difuziv, preparat din pulbere de cărbune și teflon, catalizat cu argint. Una dintre fețele electrodului se montează în contact cu electrolitul (KOH 6M), iar cealaltă față, într-o cameră de gaz, în care se introduce aerul la presiunea atmosferică [4].

Electrodul studiat se montează în semipilă, cuplat cu un electrod auxiliar din inox, și se leagă printr-o capilară Luggin cu un electrod de calomel. Măsurătorile se efectuează în regim galvanostatic, conform schemei din figura 5.

Rezultatele obținute prin interpretarea oscilogramelor sînt prezentate în tabelul 1 pentru electrodul de metanol și în tabelul 2 pentru electrodul de aer.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTRICI PENTRU ELECTRODUL DE METANOL, OBȚINUȚI PRIN METODA IMPULSULUI TREAPTĂ DE CURENT $I = 0{,}7A$

$v_T(0)$, mV	$v_T(\infty)$, mV	τ, s	R_e, Ω	R, Ω	C, F	b, s	C, F	t_1, s	$v_T(t_1)$, mV	$v_T(2t_1)$, mV	d	R, Ω	C, F
36,0	355,0	0,721	0,05414	0,451	1,598	0,447	1,430	0,25	132,0	204,0	0,5714	0,5487	1,5860
35,8	356,4	0,730	0,0511	0,459	1,594	0,456	1,437	0,25	132,8	205,8	0,5705	0,5705	1,5735
36,3	353,4	0,723	0,0518	0,453	1,596	0,452	1,439	0,25	131,6	203,4	0,5697	0,5697	1,6039

Tabelul 2

PARAMETRII ELECTRICI PENTRU ELECTRODUL DE AER, OBȚINUȚI PRIN METODA IMPULSULUI TREAPTĂ DE CURENT $I = 1{,}05$ A

$v_T(0)$, mV	$v_T(\infty)$, mV	τ, s	R_e, Ω	R, Ω	C, F	b, s	C, F	t_1, s	$v_T(t_1)$, mV	$v_T(2t_1)$, mV	d	R, Ω	C, F
97,7	137,93	0,3540	0,0934	0,03830	9,240	0,2440	9,200	0,126	108,04	114,93	0,600	0,0295	10,551
97,0	137,23	0,3530	0,0920	0,03831	0,241	0,2438	9,180	0,126	107,30	114,19	0,599	0,0296	10,600
98,0	138,20	0,3535	0,0933	0,03828	9,235	0,2440	9,198	0,126	108,40	115,30	0,601	0,0294	10,452

Concluzii

Rezistența ohmică pentru electrozii de cărbune este mai mare decît pentru electrozii de nichel poros, fapt pe deplin plauzibil ținînd cont de rezistivitatea mai mare a cărbunelui, față de cea a nichelului metalic.

În schimb, rezistența de polarizare pentru electrozii de cărbune catalizați cu argint este inferioară rezistenței de polarizare caracteristică electrozilor de nichel pur, ceea ce indică o componentă mai mare pentru supratensiunea de activare. Din acest motiv este necesară folosirea de catalizori și în cazul electrozilor de nichel.

Capacitățile straturilor duble sînt deosebit de mari la ambii electrozi, cea a electrodului de cărbune fiind cu un ordin de mărime mai mare decît a electrodului de nichel. Aceste valori ridicate ale capacității, se atribuie suprafeței electrochimic active mari, a electroziior poroși studiați.

În ceea ce privește metoda de lucru, originalitatea ei constă în folosirea unui impuls treaptă de curent, în locul unui tren de impulsuri, din care rezultă avantajul renunțării la generatorul de impulsuri și al înlăturării ambiguității în interpretarea oscilogramelor, evitîndu-se erorile grosolane care pot să apară la metoda pulsurilor dreptunghiulare.

Bibliografie

1. McMullen, J. J. și Hackerman, N., J. Electrochem. Soc. **106**, 1959, p. 341.
2. Tvarusko, A., J. Electrochem. Soc., **109**, 1962, p. 881.
3. Lucesolli, D., Degobert, P., Kochaniak, E., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 975.
4. Oniciu, L., Suciu, E. M. și Dogaru, T., Studia Univ. „Babeș-Bolyai" Ser. Chem. **21**, 1976, p. 39.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ULEIURILOR FRIGORIFICE SPECIALE PENTRU COMPRESOARE
BREVET R.S.R. nr. 62942

Invenția se referă la un procedeu de obținere a uleiurilor frigorifice pentru compresoare capsulate și semicapsulate, care folosesc ca agenți frigorifici substanțe din grupa freonilor sau amoniac.

Procedeul este caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii unor uleiuri naftenice, avînd un conținut de carbon aromatic de 8 — 12%, substanțe insolubile în freon sub 0,05% și rășini sub 1%, se supun rafinării selective cu furfurol fracțiuni sau amestecuri de uleiuri distilate provenind din țiței naftenic, în rații de 1,5 — 1,8/l furfurol/ulei, se rafinează cu 10% acid sulfuric de 96% și în continuare cu 5% oleum. Se separă gudroanele formate, se neutralizează cu o soluție alcoolică de hidroxid de sodiu sau cu o soluție de 10 — 20% dezemulsionant bloccopolimer, se spală, se usucă, se contactează cu 10% bentonită, se filtrează și se aditivează cu 0,002% silicon antispumant, obținîndu-se în final un produs cu un indice de saponificare sub 0,07 mg KOH/g și o stabilitate chimică de peste 96 ore față de freon 12.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— funcționarea agregatului la întreaga capacitate frigorifică, substanțele insolubile în agenții frigorifici fiind minime;

— reducerea conținutului de șlam în masa uleiului;

— reducerea cantității de ulei antrenată prin spumare în evaporator;

— micșorarea efectului de atacare a garniturilor de etanșare confecționate din cauciuc, piele sau material plastic;

— consum specific redus.

Dosar nr. 77108 Int. Cl.[2]: C 10 M 1/00
Data înregistrării: 25.12.1973 Titular: Rafinăria, Ploiești.
Data publicării: 25.11.1977

SOLUȚII APOASE DE PRODUSE DE CONDENSARE CU ACȚIUNE FARMACEUTICĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA
BREVET R.S.R. nr. 63236

Invenția se referă la soluții apoase de produse cu presupusă acțiune astringentă, antiseptică, dezinfectantă, coagulantă și hemostatică.

Soluțiile apoase de produse de condensare cu acțiune farmaceutică au un conținut de 36 — 38% produse de condensare a amestecului de acizi *o*, *m*, *p*-crezolsulfonici cu formaldehida, în care cei doi componenți sînt în raport de 2:1, cu densitate 1,15/20°C, culoare roșie-brună și miros slab aromatic.

Procedeul de obținere a soluțiilor constă în sulfonarea amestecului de izomeri ai crezolului, în absența solventului, cu acid clorsulfonic la un raport molar *o*, *m*, *p*-crezol: acid clorsulfonic minim de 1,2:1, la temperaturi cuprinse între 25 și 105°C, după care masa de reacție după îndepărtarea amestecului de izomeri ai crezolului nereacționat se utilizează ca atare la reacția de condensare, care se efectuează în absența catalizatorilor, la temperaturi cuprinse între 25 și 60°C și raporturi molare acizi *o*, *m*, *p*-crezolsulfonici: formaldehidă de 2:1.

Aplicarea invenției prezintă ca avantaje utilizarea directă a soluției de acizi *o*, *m*, *p*-crezolsulfonici obținuți prin sulfonarea amestecului de izomeri ai crezolului cu acid clorsulfonic la reacția de condensare cu formaldehida, precum și randamentele ridicate (92...95%) cu care se obțin acizii *o*, *m*, *p*-crezolsulfonici la reacția de sulfonare a amestecului de izomeri ai crezolului cu acid clorsulfonic.

Dosar nr. 80 507 Int. Cl[2]: C 07 C 143/50
Data înregistrării: 15.11.1974 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 20.02.1978 medicamente, București.

OCTAVIAN RADOVICI
BELARISA POPESCU

Influența ionilor de Cl asupra comportării anodice a staniului în mediu alcalin. I

D.C.669.67.87

The behaviour of Sn in alkaline media in the presence of different Cl ion concentration is followed. Some quantitative estimations are made concerning the covering degree with adsorbed ions and the variation of the covering degree with Cl ion concentration and temperature is followed.

De-a lungul anilor au apărut numeroase lucrări cu privire la comportarea metalelor pasive în soluții conținînd ioni de halogen. Totuși, nu există un punct de vedere unitar în interpretarea teoretică a efectului pe care îl au ionii de halogen asupra pasivării. Astfel, unii autori, Trümpler și Saxei [1], Schwabe și Dietz [2], atribuie activarea metalelor pasive în prezența ionilor de halogen înlocuirii oxigenului adsorbit sau ionilor de OH adsorbiți cu ioni de Cl, Br și I. Alți cercetători, Hauffe și Pfeifer [3], leagă același fenomen de descărcarea halogenilor care reacționează cu stratul pasiv, provocînd dizolvarea locală a acestuia, ceea ce duce la apariția coroziunii în pitting.

Studii privind acțiunea ionilor de halogen asupra filmelor pasive de Sn și a aliajelor sale se găsesc într-o mică măsură în literatura de specialitate, deși acestea au o deosebită importanță în industria alimentară și farmaceutică.

În această lucrare se urmărește comportarea Sn în medii alcaline, în prezența ionilor de Cl.

Pe baza relațiilor cinetice date de Conway și Gilory [4] s-au făcut evaluări ale gradului de acoperire cu ioni adsorbiți în zona de tranziție de la activ la pasiv.

S-a urmărit variația energiei de activare pentru reacția anodică de dizolvare a staniului în prezența unor concentrații diferite de Cl.

Partea experimentală

Încercările au fost efectuate într-o celulă de sticlă. S-a lucrat cu un electrod de Sn pur cu o suprafață de expunere de 1 cm². Înainte de fiecare măsurătoare, suprafața de expunere a fost polizată mecanic, degresată cu benzen și spălată în acetonă.

Pentru asigurarea unui cîmp electric unitar, în jurul electrodului de Sn s-a folosit o sită de platină. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat, iar pentru măsurarea potențialului de electrod s-a folosit o capilară Haber — Loogin.

În toate determinările s-a folosit soluția de NaOH 0,1 N cu un conținut de NaCl 0,1 N, 0,01 N, 0,001 N. Toate substanțele folosite au fost p.a., iar apa a fost bidistilată.

Temperatura din celulă a fost obținută și măsurată cu ajutorul unui termostat de precizie + 0,1°C. Determinările au fost efectuate la 25, 40 și 60°C.

Curbele de polarizare anodică s-au obținut cu ajutorul unui potențiostat Tacussel, aplicîndu-se trepte de potențial de 50 mV, la un interval de 15 min.

Curbele de polarizare anodică au forma caracteristică trecerii metalului din stare activă în stare pasivă.

Zona de tranziție activ-pasiv a fost studiată pe curbele de polarizare anodică obținute prin aplicarea unei trepte de potențial de 1 mV, la un interval de 15 min, în scopul evaluării cantitative a gradului de acoperire.

Rezultate și discuții

Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N în prezența ionilor de Cl, la diferite concentrații, la 25, 40 și 60°C, au forma caracteristică trecerii metalului din starea activă în starea pasivă (fig. 1—6).

Așa cum se observă din aceste figuri, prezența ionilor de Cl în NaOH 0,1 N deplasează toate curbele de polarizare anodică spre valori mai pozitive față de aceleași curbe de polarizare anodică în NaOH 0,1 N.

Curbele de polarizare anodică prezintă trei domenii distincte: activ, de tranziție activ-pasiv și pasiv.

Domeniul activ. Curbele de polarizare anodică prezintă trepte ce ascultă de legea lui Tafel, atît în mediu alcalin cu ioni de Cl, cît și în medii fără ioni de Cl:

$$\eta = a + b \log i \qquad (1)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha ZF}$$

unde:

η este supratensiunea;
i — curentul de dizolvare;
a și b — constante;
α — coeficient de transfer.

Pantele Tafel sînt date în tabelul 1.

În prezența ionilor de Cl, domeniul activ este mărit.

Curentul critic de dizolvare este deplasat spre valori mai mari în prezența ionilor de Cl (fig. 7).

În absența ionilor de Cl, valoarea potențialului critic este apropiată de cea calculată din ecuația lui Nernst pentru echilibrul de formare a $Sn(OH)_2$.

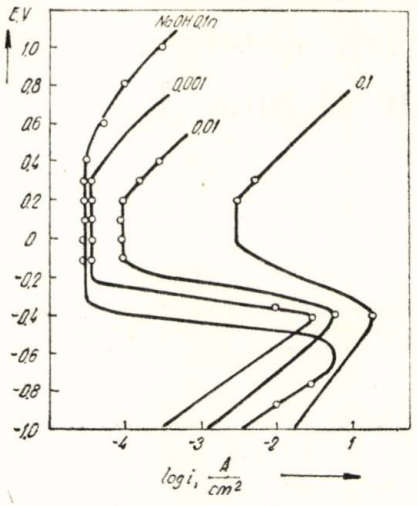


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaCl 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N:
50 mV/15 min, la 25°C

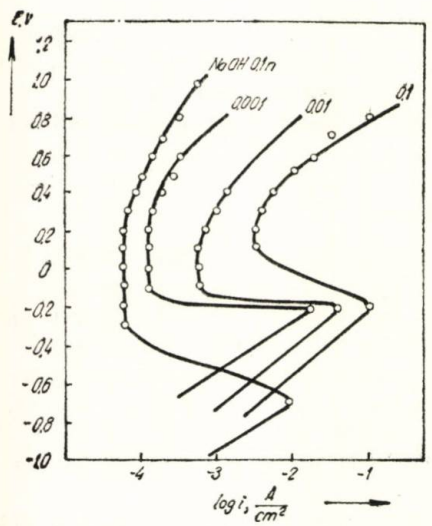


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1N + NaCl 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N:
50 mV/15 min, la 40°C

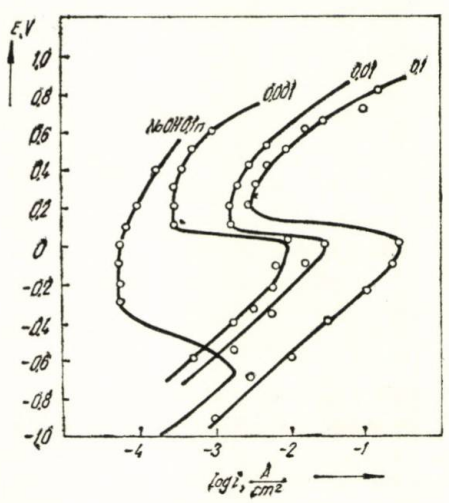


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaCl 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N:
50 mV/15 min, la 60°C

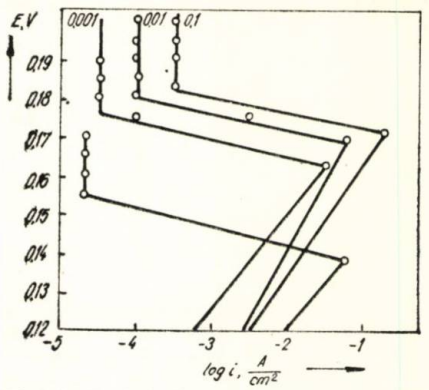


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaCl 0,1; N 0,01; N 0,001 N:
1 mV/15 min, la 25°C

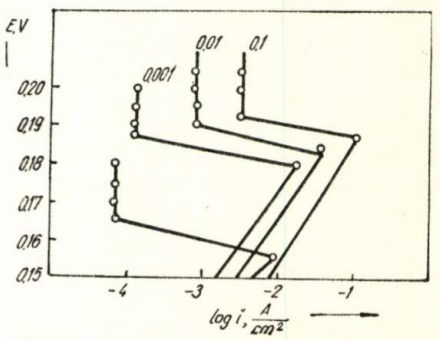


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaCl 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N:
1 mV/15 min, la 40°C

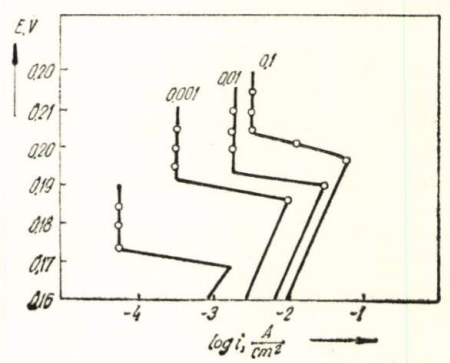


Fig. 6. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaCl 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N:
1 mV/15 min, la 60°C

Tabelul 1

Soluția: NaOH + NaCl, N	0,1 + 0	0,1 + 0,1	0,1 + 0,01	0,1 0,001
Panta *b*, V	0,75	0,31	0,5	0,64

În prezența ionilor de Cl, mărimea potențialului critic este mai pozitivă cu 35 mV pentru 25°C, față de valoarea de echilibru a $Sn(OH)_2$ în NaOH 0,1 N, dovedind o creștere a vitezei de dizolvare anodică, dizolvare ce poate fi considerată ca o reacție rapidă.

Tabelul 2

Soluţia NaOH + NaCl,N	25°C	40°C	60°C
0,1 + 0 experimental	−0,692 (v)	−0,7373 (v)	0,7353 (v)
0,1 + 0 calculat	−0,695 (v)	−0,7200 (v)	0,7300 (v)
0,1 + 0,1 calculat	−0,4 (v)	−0,2 (v)	0
0,1 + 0,01 calculat	−0,4 (v)	−0,2 (v)	0
0,1 + 0,001 calculat	−0,4 (v)	−0,2 (v)	0

Nu se observă o variaţie a potenţialului critic cu concentraţia ionilor de Cl, la aceeaşi temperatură. Absenţa unei variaţii a potenţialului critic cu concentraţia ionilor de Cl din soluţie arată că la stratul dublu electric, indiferent de cantitatea de ioni de Cl prezenţi în soluţie, se adsoarbe o cantitate fixă de ioni de Cl.

Din variaţia cu temperatura a curentului maxim de dizolvare anodică (fig. 8) s-au calculat energiile de activare ale procesului de dizolvare anodică conform relaţiei lui Arhenius:

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \tag{2}$$

$$\Delta G = \frac{I_0 g I_2 - I_0 g I_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \tag{3}$$

S-au comparat aceste valori cu valorile energiei de activare obţinute din relaţia lui Tafel:

$$i = k \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \tag{4}$$

unde A şi k sînt constante.

Energia de activare pentru reacţia electrochimică va fi dată de numărătorul exponenţialei:

$$\Delta G = 0{,}24\ \alpha z F \eta \text{ (cal)}$$

$\alpha = 0{,}5 \quad z = 2 \quad F = 96{,}5000\ A.s \quad \eta = b$ (v/decadă)

În expresia energiei de activare pentru reacţia electrochimică va fi folosită valoarea supratensiunii η la o creştere de zece ori a curentului, pentru a ne plasa în condiţii identice de comparaţie. Această valoare a supratensiunii reprezintă chiar mărimea pantei b.

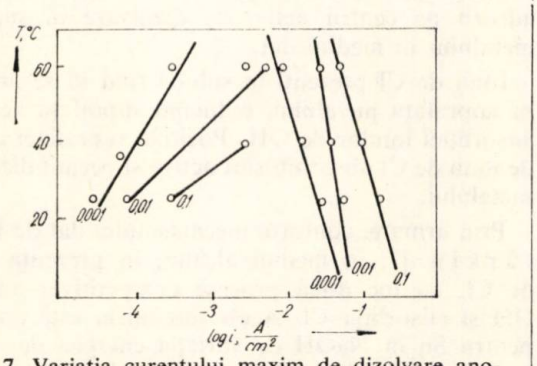


Fig. 7. Variaţia curentului maxim de dizolvare anodică cu temperatura în prezenţa ionilor de Cl^-.

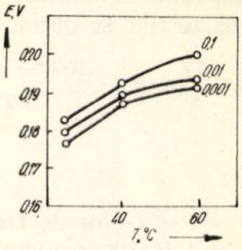


Fig. 8. Variaţia potenţialului Flade cu temperatura în NaOH 0,1 N + 0,1 NaCl.

Între valorile energiei de activare obţinute din variaţia curentului cu temperatura şi cele calculate cu ajutorul supratensiunii, există o bună concordanţă, aşa cum rezultă din tabelul 3.

Tabelul 3

Soluţia: NaOH + + NaCl, N	0,1 + 0	0,1 + 0,1	0,1 + 0,01	0,1 + 0,001
ΔG activare, cal $i = f(T)$ (Arrhenius)	17 517,31	7 196,875	11 515	14 808
ΔG activare, cal $0{,}24\ dzF\eta$ (Tafel)	17 370	7 179,6	11 580	14 822

Din tabelul 3 se observă că în prezenţa exclusivă a ionilor de OH energia de activare a procesului de dizolvare are valoarea cea mai ridicată.

În prezenţa ionilor de Cl, energia de activare scade considerabil, fiind proporţională cu concentraţia acestor ioni.

Datele prezentate arată că ionii de Cl influenţează procesul de pasivare, încă din domeniul activ, unde adsorbţia ionilor de Cl întîrzie atingerea stării critice şi apoi a celei de pasivare.

Domeniul de tranziţie activ-pasiv

Domeniul de tranziţie reprezintă intervalul de potenţial în care viteza de dizolvare este micşorată datorită competiţiei de absorbţie între OH şi Cl, în care este avantajată adsorbţia OH. În acest fel, suprafaţa metalului se acoperă cu un film de adsorbţie de OH în conformitate cu mecanismul electrochimic dat de C o n w a y şi G i l o r y [4].

Viteza procesului care are loc în intervalul de potenţial corespunzător zonei de tranziţie ascultă de o ecuaţie clasică de tip Arrhenius, adaptată la procesele electrochimice de C o n w a y şi G i l o r y [4].

$$I = zFv = \tau \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{0*} - pzF\varrho}{RT}\right] zF\,(c_{Cl^-})_s\,(1-\theta) \tag{5}$$

În această relaţie intervin concentraţia superficială a ionilor adsorbiţi şi gradul de acoperire θ.

Concentraţia superficială $(C_{Cl^-})_s$ este legată de concentraţia din volum $(C_{Cl^-})_v$ printr-o relaţie de forma:

$$(c_{Cl^-})_{s'} = (C_{Cl^-})_v \exp\left[-\frac{\Delta G^0 ads}{RT}\right]$$

Înlocuind expresia concentrației superficiale în prima relație, se obține:

$$I = \tau \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{0*} - \alpha ZF\varphi}{RT}\right] zF(C_{Cl^-})_v \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right] \quad (6)$$

unde

$\tau = 1$ — factor de transmisie;
$k = 1{,}38 \cdot 10^{-}$ erg/grad;
$h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg·s;
T — temperatura, K;
ΔG^{0*} — energia de activare a procesului de dizolvare anodică dată de Latimer [5]; $\Delta G^{0*} = 5\,400$ cal.;
Z — numărul de electroni ce participă în reacție;
ΔG^0_{ads} — energia liberă standard de adsorbție specifică, dată de Bokris și Andresen [6]:

$$[\Delta G_{ads}]_{OH^-} = -1360 \text{ cal}$$

$$[\Delta G_{ads}]_{Cl^-} = -9000 \text{ cal}$$

φ — potențialul ales din zona de tranziție;
i — curentul corespunzător potențialului ales.

Logaritmînd relația și introducînd mărimile constantelor pentru acest proces, se obțin următoarele relații:

Pentru:

$$25°C \log(1 - \theta) = \log i + 149\,\varphi - \log 386\,000\, C_{Cl^-} - 23{,}193 \quad (7)$$

$$40°C \log(1 - \theta) = \log i + 134\,\varphi - \log 386\,000\, C_{Cl^-} - 22{,}7465 \quad (8)$$

$$60°C \log(1 - \theta) = \log i + 127{,}396\,\varphi - \log 386\,000\, C_{Cl^-} - 22{,}2934 \quad (9)$$

În aceste relații, introducînd valorile curenților și potențialelor corespunzătoare din zona de tranziție a curbelor de polarizare anodică obținute prin aplicarea unei trepte de potențial de 1 mV într-un interval de 15 min, se obțin următoarele valori ale gradului de acoperire pentru temperatura de 25°C.

Tabelul 4

GRADUL DE ACOPERIRE

NaOH 0,1 N + + NaCl	φ, v	log i, A/cm²	θ
0,1	+0,175	−1,5	0,3755
0,01	+0,175	−2,5	0,3755
0,001	+0,175	−4	0,8025

Folosindu-se aceleași relații, pentru curentul maxim de dizolvare anodică, se obține pentru toate concentrațiile un grad de acoperire egal cu zero, iar pentru curentul de pasivare un grad de acoperire egal cu unitatea.

Din tabelul 4, ca și din curbele de polarizare anodică, rezultă că cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare cu atît gradul de acoperire cu OH este mai mic, pentru aceeași valoare de potențial.

Curbele de polarizare anodică la temperaturile de 40 și 60°C sînt deplasate una față de alta, încît nu s-a putut alege un potențial comun unic, pentru cele trei temperaturi de lucru, care ar fi servit la compararea gradului de acoperire la trei temperaturi diferite.

Pentru a se putea urmări, totuși, efectul ionului de Cl asupra comportării anodice a Sn în zona de tranziție, s-a tabelat valoarea-limită a curentului și potențialului pentru care gradul de acoperire este egal cu unitatea (tabelul 5).

Tabelul 5

Soluție	Temperatura, °C	Concentrația NaCl	log i, A/cm²	E_{Fl}, v
NaOH 0,1N + NaCl	25	0	−4,6989	+0,155
		0,1	−3,5	+0,183
		0,01	−4	+0,180
		0,001	−4,5	+0,176
NaOH 0,1 N + NaCl	40	0	4,347	+0,166
		0,1	−2,5	+0,193
		0,01	−3,2	+0,190
		0,001	−3,9	+0,188
NaOH 0,1 N + NaCl	60	0	−4,25	+0,173
		0,1	−2,5	+0,2
		0,01	−2,75	+0,194
		0,001	−3,5	+0,192

Din acest tabel rezultă că pentru trecerea în stare pasivă, electrodului trebuie să i se aplice potențiale cu atît mai pozitive cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare. Pentru temperaturi mai ridicate, la aceeași concentrație de NaCl, pentru atingerea unui grad de acoperire maxim $\theta = 1$, trebuie să se polarizeze anodic electrodul de Sn cu potențiale mai pozitive.

Domeniul pasiv reprezintă intervalul de potențiale în care curentul de dizolvare atinge o valoare minimă, tinzînd să rămînă constant la această valoare.

Potențialul Flade, potențial corespunzător valorii minime a curentului, este deplasat spre valori pozitive pentru fiecare temperatură odată cu creșterea concentrației de ioni de Cl (fig. 9), pentru aceeași concentrație de Cl, odată cu creșterea temperaturii.

Starea pasivă este asigurată de ionii de OH ce se adsorb pe centrii activi de dizolvare ai suprafeței metalului în mediul dat.

Ionii de Cl prezenți în soluție tind să se adsoarbă pe suprafața metalului, reducînd suprafața accesibilă adsorbției ionilor de OH. Pozițiile suprafeței ocupate de ionii de Cl absorbiți sînt active și permit dizolvarea metalului.

Prin urmare, conform mecanismului dat de Kolotârkin [7] în mediul alcalin, în prezența ionilor de Cl, au loc două procese competitive: adsorbția OH și adsorbția Cl. Acest mecanism este confirmat pentru Sn în NaOH de variația energiei de activare pentru procesul de formare a peliculei pasive cu concentrația ionilor de Cl și de întinderea domeniului pasiv.

Tabelul 6

Soluție	Energie de activare, cal	Întinderea domeniului pasiv, V
NaOH 0,1 N	10 133,2	0,7
NaOH 0,1 N + NaCl 0,1 N	25 586,3	0,1
NaOH 0,1 N + NaCl 0,01 N	23 030	0,3
NaOH 0,1 N +NaCl 0,001 N	17 272	0,5

Cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare, cu atît energia de activare necesară formării peliculei pasive trebuie să fie mai mare.

Concluzii

Din analiza curbelor de polarizare anodică a Sn în mediu de NaOH, în prezența unor concentrații diferite de ioni de Cl, la 25, 40 și 60°C, aplicîndu-se o treaptă de potențial de 50 mV în 15 min și 1 mV în 15 min pentru zona de tranziție, rezultă următoarele:

1. În domeniul activ are loc dizolvarea staniului conform dependenței lagoritmice a lui Tafel, cu și fără ioni de Cl în soluție.

2. Ionii de Cl influențează procesul de pasivare încă din domeniul activ, unde adsorbția ionilor de Cl întîrzie atingerea stării critice, prin mărirea intervalului de potențial corespunzător domeniului activ. Această idee este confirmată și de valorile energiilor de activare pentru procesul de dizolvare, care scad cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare.

3. În domeniul de tranziție din starea activă în starea pasivă, adsorbția ionilor de OH, ioni pasivatori, este cu atît mai mare cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mică [8].

4. Filmul pasiv are o stabilitate cu atît mai mică cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare. Domeniul pasiv scade cu creșterea concentrației ionilor de Cl. Energia de activare a procesului de formare a filmului pasiv este cu atît mai mare cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare.

5. Creșterea temperaturii are un efect de activare ce se însumează cu cel al ionilor de Cl.

Bibliografie

1. Trümpletr, G. și Saxer, W., Helv. Chem. Acta **39**, 1953, p. 1630 și **39**, 1956, p. 1733.
2. Schwabe, K. și Dietz, G., Z. Electrochim. **72**, 1958, p. 751.
3. Hauffe, K., Pheiffer, P., Z. Metallk **45**, 1954, p. 554.
4. Gilory, D. și Conway, V. E., J. Phys. Chem. **169**, 1965, p. 4,
5. Latimer, N., „The oxidation states of the elements and their pontentals in aqueous solutions", New York, 1952.
6. Bokris, J. O'M. și Anderseb, T. N., Electrochimica Acta **9**, 1964, p. 347.
7. Kolotârkin, Y. A., Electrochimica Acta **7**, 1964, p. 853.
8. Cafferty, E. Mc și Hackesman, N., J. Electrochem. Soc. 119, 1972, p. 8.

* * *

recenzie

*** Colloid and Surface Science. **Coloizii și știința suprafețelor.** Editor E. Wolfram. Ed. Pergamon Press, Oxford 1977, 107 pag.

Editat în seria „Pure and Applied Chemistry" **48**, p. 387—394 sub auspiciile secției de chimie fizică a IUPAC și ale Societății chimice a R.P. Ungare, volumul conține cele 14 comunicări introductive și plenare prezentate la Conferința internațională de coloizi și știința suprafețelor (Budapesta, 15/20 sept. 1975) reflectînd diversitatea direcțiilor de cercetare a acestui domeniu, aflat actualmente într-o expansiune rapidă și într-o stare de continuă modificare a conceptelor de bază.

Într-o expunere asupra principalilor factori ce influențează stabilitatea coloizilor, B. V. Derjaguin tratează problema contribuției atracțiilor interparticule la stabilitatea agregativă a coloizilor, în lumina rezultatelor obținute prin metoda ultramicroscopiei de curgere și utilizînd instrumentul conceptual al presiunii de despicare. D. H. Everett studiază aceeași problemă a interacțiunilor solidelor disperse — dar sub aspectul efectelor orientării particulelor și al rolului adsorbției. Stabilitatea sistemelor coloidale constituie de asemenea obiectul comunicării lui I. Lyklema privind efectul adaosurilor de solvenți asupra stabilității acvasolilor hidrofobi și al studiului efectuat de M. Kerker, A. Chatterjee, D. D. Cooke, care tratează coagularea browniană a aerosolilor în regim hidrodinamic intermediar între domeniile laminar și Knudsen. Destabilizarea reciprocă a polimerilor în soluții coloidale este pusă în evidență de A. Vrij prin măsurarea dispersiei luminii și explicată prin combinarea efectelor stricției de volum și osmotic. B. Tezak, considerînd formarea precipitatelor din soluții de electroliți ca un sistem-model pentru o serie de fenomene ale chimiei generale și chimiei suprafețelor, stabilește existența unei game largi de timpi critici și a cîtorva mecanisme diferite de precipitare și de dizolvare, printre care cel staționar și cel cinetic, ultimul fiind interpretabil în termeni de stabilitate/nestabilitate și condiționat de semnul diferenței dintre concentrațiile particulelor primare în stratul-limită și în volumul soluției.

P. D. Parfitt determină (spectre IR, electroforeză) rolul interacțiunilor cu grupele OH din apa sorbită asupra reținerii ionilor metalici din soluții apoase pe pulberi oxidice, iar R. S. Hanken și K. G. Baikerikar analizează aplicabilitatea ecuațiilor de stare Flory-Huggins, Frumkin și van der Waals ale straturilor superficiale la corelarea datelor de adsorbție din soluții obținute electrocapilar. M. M. Dubinin detaliază și verifică experimental la zeoliți granulați un model cinetic statistic al sorbției pe structuri biporoase, iar S. Brunauer discută adecvarea diferitelor metode de adsorbție la analiza micro- și macroporozității.

Mecanica interacțiunilor superficiale este reprezentată de studiul lui S. F. Padday asupra echilibrului și stabilității meniscurilor, în care se oferă noi metode de măsurare exactă a tensiunii interfaciale. Legătura între fazele mezomorfe și sistemele coloidale, prezisă de teoriile lui W. Ostwald, este pusă în evidență de B. I. Tamamushi prin analiza anomaliilor de viscozitate și de tensiune superficială ale cristalelor lichide. G. Schay și R. J. Good prezintă noi tratări termodinamice ale adsorbției, în vederea extinderii conceptelor gibbsiene asupra cazului interfețelor solid—fluid, respectiv la liniile de contact trifazic. Pentru comunicările înmănunchiate în volumul prezentat sînt caracteristice atît efortul de introducere a unor tehnici experimentale inovatoare cît și analiza critică a conceptelor și a modelelor ce domină actualmente în chimia suprafețelor, considerînd că acestea reflectă numai particularitățile unor clase restrînse de condiții și fenomene.

FL. DANEȘ

RAUL MIHAIL
GUSTAV VARGANCSIK

Determinarea constantelor cinetice.
Un experiment simulat

D.C.531.3

The identification of kinetic parameters in a reaction scheme is illustrated by using a simulated experiment. The minimization is carried out through the intermediate of an objective function formed by the squared differences of products concentration as observed in experiment and predicted by the model. The second Powell routine is used for minimization. The influence of initial values of kinetic constants and some improvements to the original stop criterion are outlined.

Ecuațiile cinetice constituie un element esențial pentru dimensionarea reactoarelor chimice. Determinarea parametrilor ecuațiilor cinetice: factor preexponențial, energie de activare, ordin de reacție, reprezintă o problemă de dificultate ridicată pentru sisteme complexe de reacție și nu poate fi satisfăcător rezolvată decît prin tehnici de optimizare. Într-o lucrare anterioară [1] s-a expus o metodă de lucru, aplicabilă unui reactor de piroliză. Importanța problemei puse necesită însă o aprofundare amănunțită, pentru a face metoda accesibilă unor cercuri mai largi de cercetători, ceea ce se urmărește prin prezenta lucrare.

1. Descrierea modelului cinetic

Folosind ecuația generală a unei reacții chimice, un astfel de proces se poate descrie cu sistemul de reacții:

$$\nu'_{11} A_1 + \nu'_{12} A_2 + \ldots + \nu'_{1k} A_k \xrightarrow{V_{R1}} \nu_{1k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_{1n} A$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\nu'_{m1} A^1_{m2} + \nu'_{m2} A_k + \ldots + \nu'_{mk} A_k \xrightarrow{V_{Rm}} \nu_{mk+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_{mn} A_n \quad (1)$$

Trecînd totul în partea dreaptă și notînd:

$$\left(-\nu'_{j1}\right) = \nu_{j1}; \ldots; \left(-\nu'_{jk}\right) = \nu_{jk} \quad j = 1, \ldots, m \quad (2)$$

se obține forma:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_{ji} A_i = 0; \quad j = 1, \ldots, m, \quad (3)$$

sau matriceal:

$$\mathbf{N} \times \mathbf{A} = \Phi \quad (4)$$

Aplicînd legea conservării masei sistemului de reacții (3), se obțin relațiile [2]:

$$\frac{1}{\nu_{j1}} \frac{dn_1^j}{dt} = \frac{1}{\nu_{j2}} \frac{dn_2^j}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_{jn}} \frac{dn_n^j}{dt}; \quad j = 1, \ldots, m \quad (5)$$

sau

$$\frac{1}{V} \frac{1}{\nu_{j1}} \frac{dn_1^j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_{j2}} \frac{dn_2^j}{dt} = \ldots \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_{jn}} \frac{dn_n^j}{dt} = v_{Rj} \quad (6)$$

$$j = 1, \ldots, m$$

ceea ce reprezintă viteza globală a reacției j.

Din relațiile (6) rezultă variația numărului de moli ai componentului i în unitate de timp, datorată reacției j, adică:

$$\frac{dn_i^j}{dt} = \nu_{ji} V v_{Rj}; \qquad i = 1, \ldots, n \quad (7)$$

Prin însumarea variației componentului i pentru cele m reacții ale sistemului, bilanțul de material va fi dat de relația:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \sum_{j=1}^{m} \nu_{ji} v_{Rj}; \; i = 1, \ldots, n \quad (8)$$

sau matriceal:

$$\mathbf{DN} = V(\mathbf{N}^T \times \mathbf{V}_R) \quad (9)$$

Folosind expresia generală pentru viteza de reacție:

$$v_{Rj} = k_j \prod_{i=1}^{k} \left(\frac{n_i}{V}\right)^{p_{ij}}; \qquad j = 1, \ldots, m \quad (10)$$

rezultă *modelul cinetic* pentru un sistem de reacții în forma sa generală:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \sum_{j=1}^{m} \left[\nu_{ji} k_j \prod_{i=1}^{k} \left(\frac{n_i}{V}\right)^{p_{ji}}\right]; \; i = 1, \ldots, n \quad (11)$$

unde:

$$k_j = A_j e^{-\frac{E_j}{TR}}; \qquad j = 1, \ldots, m \quad (12)$$

Deci pentru definirea propriu-zisă a sistemului de reacții este necesară cunoașterea ordinului parțial de reacție p_{ji} precum și a constantei de viteză k_j (respectiv factorul preexponențial A_j și energia de activare E_j), lucru nu întotdeauna posibil de determinat prin mijloace elementare, de exemplu grafice.

Metoda expusă mai departe permite ajustarea parametrilor cinetici, în sisteme complexe de reacție. Algoritmul conține următoarele etape:

1) Se presupun valori pentru A_j, E_j, p_{ji}, sau se folosesc date experimentale orientative.

2) Se integrează cele i ecuații diferențiale ale sistemului (11), folosind valorile de mai sus (punctul 1) pentru A_j, E_j, p_{ji}.

3) Se calculează funcția obiectiv (de abatere) cu formula (v. și fig. 1):

$$F = \sum_{l=1}^{f} \sum_{i=1}^{n} \left(M_i^{tl} - MG_i^{tl}\right)^2; \quad (13)$$

4) Se caută punctul de minim al funcției F în raport cu parametrii A_j, E_j, p_{ji} printr-o metodă de optimizare.

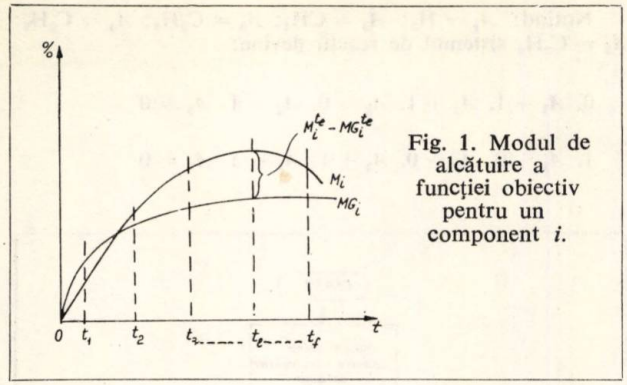


Fig. 1. Modul de alcătuire a funcției obiectiv pentru un component *i*.

2. Descrierea metodei de optimizare

Ținînd seama de forma și complexitatea funcției de minimizat *F*, calculul analitic al derivatelor parțiale este practic inoperant dacă nu imposibil. De aceea trebuie aleasă o metodă de optimizare fără gradient.

Metoda Powell [3] este considerată ca fiind una dintre cele mai eficiente din această categorie.

2.1 *Descrierea metodei de optimizare* Powell [4, 5]

Problema constă în determinarea coordonatelor punctului în care funcția:

$$F = f(\mathbf{X})$$

își atinge minimul. **X** este vectorul de poziție cu componentele $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Procedura este următoarea.

1) Se minimizează succesiv funcția *F*, după **n** direcții independente $\mathbf{S}_{10}, \mathbf{S}_{20}, \ldots, \mathbf{S}_{n0}$ (inițial după axele de coordonate), pornind din punctul inițial $\mathbf{X}_0(x_{1\,0}, x_{2\,0}, \ldots, x_{n\,0})$.

Pentru numerele întregi $r = 1, \ldots, n$ se calculează α_r, astfel încît:

$f(\mathbf{X}_{r-1} + \alpha_r \mathbf{S}_r)$ să fie minim și se atribuie lui:

$$\mathbf{X}_r = \mathbf{X}_{r-1} + \alpha_r \mathbf{S}_r$$

2) Se caută întregul m, $1 \leqslant m \leqslant n$ așa încît:

$$\Delta = \max\left(\left|f(\mathbf{X}_{m-1}) - f(\mathbf{X}_m)\right|\right)$$

3) Se calculează:

$$F_1 = f(\mathbf{X}_0);\ F_2 = f(\mathbf{X}_n);\ F_3 = f(2\mathbf{X}_n - \mathbf{X}_0)$$

Se efectuează testul de eficiență a direcțiilor folosite; adică
dacă: $F_3 \geqslant F_1$ și/sau

$$(F_1 - 2F_2 + F_3)(F_1 - F_2 - \Delta)^2 \geq 1/2\ \Delta\ (F_1 - F_3)^2$$

se folosesc vechile direcții și se continuă cu punctul 4)
dacă nu:
se definește $\mathbf{S} = \mathbf{X}_n - \mathbf{X}_0$; se caută α astfel încît $f(\mathbf{X}_n + \alpha\mathbf{S})$ să fie minim și se definește:

$$\mathbf{X}_n = \mathbf{X}_n + \alpha\mathbf{X}$$

De asemenea se adoptă noile direcții:

$$\mathbf{S}_1, \ldots, \mathbf{S}_{m-1}, \mathbf{S}_{m+1}, \ldots \mathbf{S}_n, \mathbf{S}$$

4) Se verifică dacă:

$$T = \sum_{i=1}^{n} \left| x_n^i - x_o^i \right| \leqslant \varepsilon$$

dacă da: se continuă cu punctul 5)
dacă nu: se defineste:

$$\mathbf{X}_0 = \mathbf{X}_n$$

și se reia de la punctul 1).

5) Se efectuează *un test de oprire* (fig. 2).

Se deplasează minimul presupus $\mathbf{X}_{op} = \mathbf{X}_n$ cu $100 \cdot \varepsilon$ și se reia minimizarea din:

$$\mathbf{X}_0' = \mathbf{X}_n + 100\ \varepsilon\ (\mathbf{X}_n - \mathbf{X}_0)$$

Cu noul punct de minim $\mathbf{X}_{op}'$ astfel obținut, se definește direcția:

$$\mathbf{S} = \mathbf{X}_{0p}' - \mathbf{X}_{0p}$$

și se determină α astfel încît $f(\mathbf{X}_{0p}' + \alpha\mathbf{S})$ să fie minim. Fie acest punct:

$$\mathbf{X}_M = \mathbf{X}_{0p}' + \alpha\mathbf{S}$$

dacă:

$$\sum_{i=1}^{n} \left| x_{op}^i - x_M^i \right| \leqslant \varepsilon$$

se consideră $\mathbf{X}_M$ ca punct de minim și STOP;
dacă nu: se definesc:

$$\mathbf{X}_0 = \mathbf{X}_M$$

$$\mathbf{S}_2,\ \mathbf{S}_3, \ldots, \mathbf{S}_n, \mathbf{S}$$

noul punct de plecare și noile direcții și se reia de la punctu 1).

2.2. *Minimizarea unidimensională*

După cum se poate ușor observa, eficiența procedurii este strîns legată de existența unei metode simple și precise de determinare a minimului funcției *F* pe o direcție SU — adică determinarea lui α astfel ca:

$$f \cdot (\mathbf{X} + \alpha\mathbf{SU})$$

să fie minim.

Metoda apreciată ca fiind adecvată pentru problema de față este *metoda interpolării pătratice*.

Fazele metodei sînt prezentate în continuare:

1) Se calculează:

$$SN = \sum_{i=1}^{n} |su_i|$$

unde $\mathbf{SU}_i$ sînt componentele vectorului de direcție **SU**, apoi se definește:

$$\alpha_1 = 1/(SN \cdot n) \cdot T^*$$

2) Se calculează pentru $i = 0, 1, 2, \ldots$

$$g(\alpha_i) = f(\mathbf{X} + \alpha_i\ \mathbf{SU})$$

unde:

X — punctul cel mai bun anterior

α_i — reprezintă o serie geometrică cu rația 2:

$$0, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$$

* α este ponderat cu *T* fiindcă în apropierea minimului o deplasare $\alpha.SU = (1/(SN.n))$. *SU* de ordinul de mărime$\simeq$1 este prea mare și determinarea minimului prin interpolare devine imprecisă.

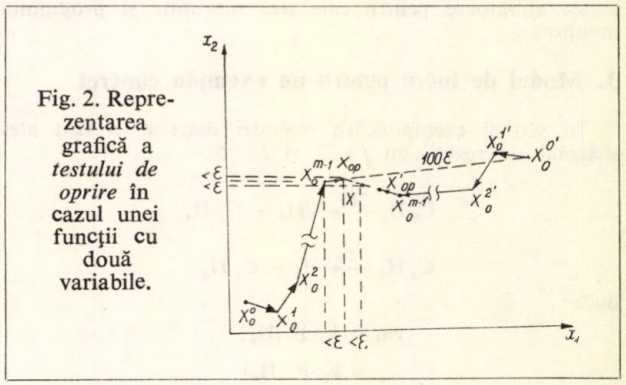


Fig. 2. Reprezentarea grafică a *testului de oprire* în cazul unei funcții cu două variabile.

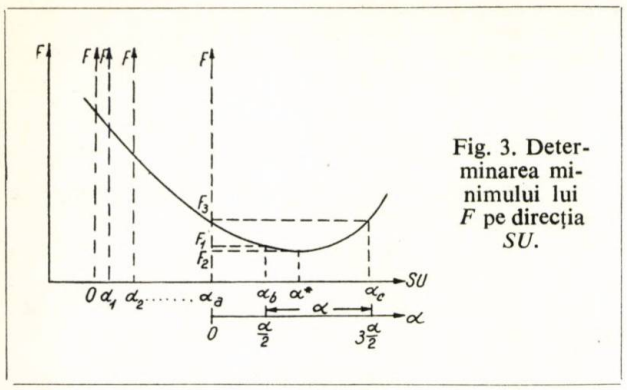


Fig. 3. Determinarea minimului lui F pe direcția SU.

cu proprietatea:

$$g(\alpha_i) > g(\alpha_a) > g(\alpha_b) < g(\alpha_c)$$

atunci minimul lui F se găsește între $g(\alpha_a)$; $g(\alpha_c)$, adică:

$$\alpha_a < \alpha^* < \alpha_c$$

3) Punctele $(\alpha_a, g(\alpha_a))$; $(\alpha_b, g(\alpha_b))$; $(\alpha_c, g(\alpha_c))$ determină un polinom de gradul doi cu minimul dat de relația:

$$\alpha_M = \frac{1}{2} \frac{g(\alpha_a)(\alpha_b^2 - \alpha_c^2) + g(\alpha_b)(\alpha_a^2 - \alpha_c^2) + g(\alpha_c)(\alpha_b^2 - \alpha_a^2)}{g(\alpha_a)(\alpha_c - \alpha_b) + g(\alpha_b)(\alpha_a - \alpha_c) + g(\alpha_c)(\alpha_b - \alpha_a)} \tag{14}$$

Prin translația originii în punctul (α_i, o) pentru fiecare $i \leqslant a$ și notînd:

$$\alpha_c - \alpha_b = \alpha$$

se obține

$$\alpha_a = 0;\ \alpha_b = \alpha/2;\ \alpha_c = 3\alpha/2$$

cu care relația (14) devine:

$$\alpha'_M = 1/4\,\alpha \frac{8 \cdot g(0) - 9 \cdot g(\alpha/2) + g(3\alpha/2)}{2 \cdot g(0) - 3 \cdot g(\alpha/2) + g(3\alpha/2)}$$

sau: (15)

$$\alpha'_M = 1/4\,\alpha \frac{8 \cdot F_1 - 9 \cdot F_2 + F_3}{2 \cdot F_1 - 3F_2 + F_3}$$

4) *Dacă:* $g(\alpha'_M) < g(\alpha_b)$

atunci:

$$\alpha^* = \alpha'_M$$

dacă nu:

$$\alpha^* = \alpha_b$$

Metoda este sugestiv redată în figura 3.

În Anexa 1 — se descrie în ansamblu programul de ajustare a parametrilor cinetici pentru un exemplu descris în continuare redactat în FORTRAN.

De asemenea în figurile 4, 5, 6, 7 se prezintă schemele logice ajutătoare pentru cele trei subrutine și programul monitor.

3. Modul de lucru pentru un exemplu concret

În scopul exemplificării metodei descrise, a fost ales sistemul de reacții cu $j = 2$ și $i = 5$:

$$C_3H_8 \xrightarrow{v_{R1}} CH_4 + C_2H_4$$

$$C_3H_8 \xrightarrow{v_{R2}} H_2 + C_3H_6$$

unde:

$$v_{R1} = k_1\,[C_3H_8]$$

$$v_{R2} = k_2\,[C_3H_8]$$

Notînd: $A_1 = H_2$; $A_2 = CH_4$; $A_3 = C_2H_4$; $A_4 = C_2H_6$; $A_5 = C_3H_8$ sistemul de reacții devine:

$$0.\ A_1 + 1.\ A_2 + 1.\ A_3 + 0.\ A_4 - 1.\ A_5 = 0$$

$$1.\ A_1 + 0.\ A_2 + 0.\ A_3 + 1.\ A_4 - 1.\ A_5 = 0$$

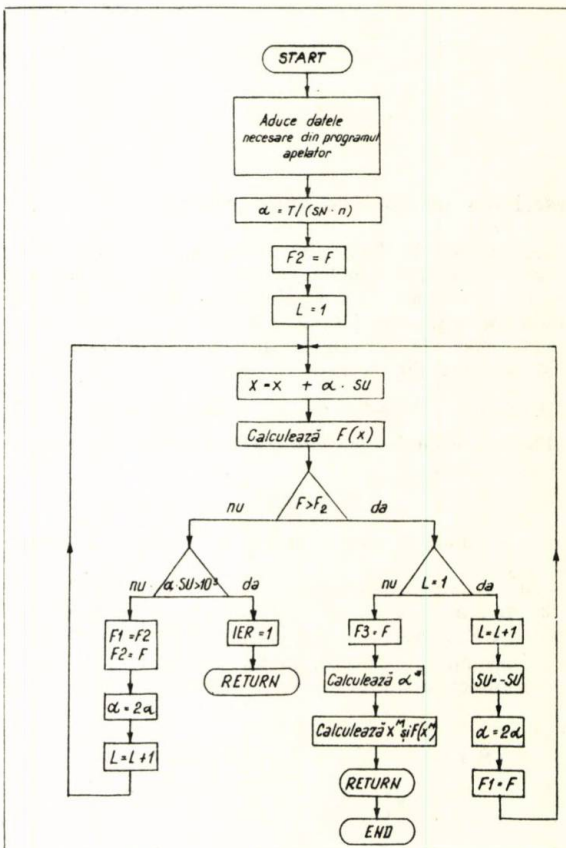


Fig. 4. Schema logică a subrutinei SMIN.

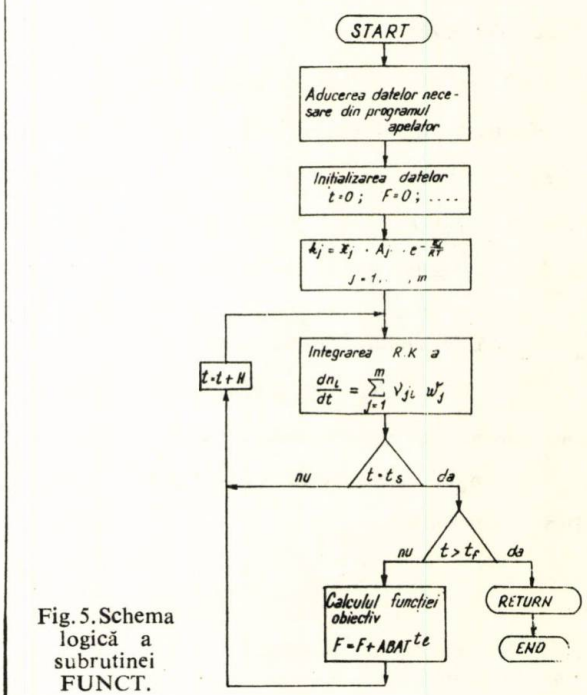


Fig. 5. Schema logică a subrutinei FUNCT.

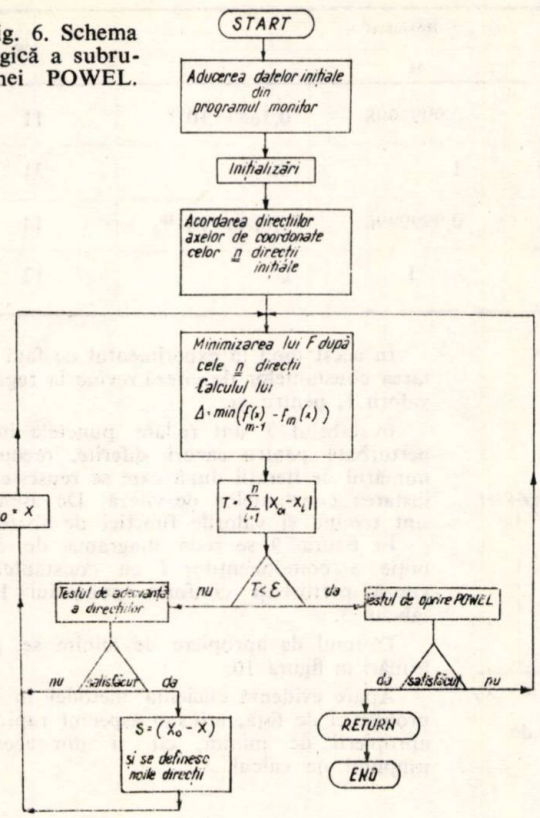


Fig. 6. Schema logică a subrutinei POWEL.

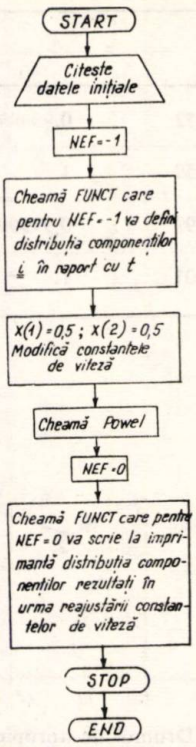


Fig. 7. Schema logică a programului monitor.

sau sub forma matriceală (4):

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Conform relației (8), modelul cinetic este redat de sistemul de ecuații diferențiale:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_{H_2}}{dt} &= V(0 \cdot v_{R_1} + 1 \cdot v_{R_2}) = \\ \frac{dn_{CH_4}}{dt} &= V(1 \cdot v_{R_1} + 0 \cdot v_{R_2}) = \\ \frac{dn_{C_2H_4}}{dt} &= V(1 \cdot v_{R_1} + 0 \cdot v_{R_2}) = \\ \frac{dn_{C_3H_6}}{dt} &= V(0 \cdot v_{R_1} + 1 \cdot v_{R_2}) = \\ \frac{dn_{C_3H_8}}{dt} &= V(-1 \cdot v_{R_1} - 1 \cdot v_R = \end{aligned}\right\} V \sum_{j=1}^{2} \nu_{ji} k_j \frac{n_{C_2H_8}}{V} ** \qquad (16)$$

În tabelul 1, sînt redate valorile constantelor de viteză [6].

Tabelul 1

j	$k_j = A_j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}}$	
	A_j, s^{-1}	E_j, cal/mol
1	1.6 10^9	44000
2	2.0 10^9	44000

* În cazul de față datorită expresiei vitezelor de reacție apare posibilitatea simplificării cu V, motiv pentru care în programul FORTRAN nu apare V și viteza de reacție este considerată sub forma $v_{Rj} = k_j \cdot n_{C_3H_8}$

Tabelul 2

t, s	i	M_i, %	Fracție molară Y_i
0,02	1	0,0435	0,00941
	2	0,2786	0,00753
	3	0,4876	0,00753
	4	0,9143	0,00941
	5	98,2758	0,96610
0,04	1	0,0863	0,01836
	2	0,5524	0,01469
	3	0,9668	0,01469
	4	1,8128	0,01836
	5	96,5814	0,93388
0,08	1	0,1697	0,03498
	2	1,0860	0,02798
	3	1,9006	0,02798
	4	3,5637	0,03498
	5	93,2797	0,87405
0,16	1	0,3280	0,06386
	2	2,0992	0,05109
	3	3,6736	0,05109
	4	6,8880	0,06386
	5	87,0111	0,77008
0,32	1	0,6133	0,10857
	2	3,9257	0,08685
	3	6,8700	0,08685
	4	12,8813	0,10857
	5	75,7094	0,60913
0,64	1	1,0778	0,16618
	2	6,8979	0,13294
	3	12,0713	0,13294
	4	22,6338	0,16618
	5	57,3191	0,40172
1,28	1	1,6955	0,22317
	2	10,8517	0,17854
	3	18,9905	0,17854
	4	35,6073	0,22317
	5	32,8548	0,19656

Integrînd sistemul de ecuații diferențiale (15) cu valoarea inițială pentru $n_{C_3H_8} = 1$ mol pe un interval de timp de reacție (o; 1.28)s a fost obținută distribuția procentuală a componenților i, redată în tabelul 2 și figura 8.

Constantele de viteză presupuse au fost obținute prin modificarea celor din tabelul 1, cu $x_j \neq 1$, adică:

$$k_j^e = k_j \cdot x_j$$

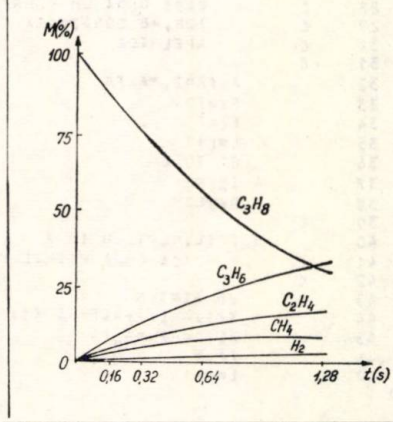


Fig. 8. Distribuția procentuală a componenților i pentru kj real.

Tabelul 3

	Perturbat			Reajustat			NR
	x_1	x_2	F	x_1	x_2	F	
1	0,5	0,5	1552	0,9999996	0,9999998	$0{,}3669 \cdot 10^{-9}$	11
2	0,5	7,0	17259	1.	1.	0.	31
3	7,0	0,5	11599	0,9999996	0,9999996	$0{,}6548 \cdot 10^{-10}$	14
4	1,5	3,0	4501	1.	1.	0.	12

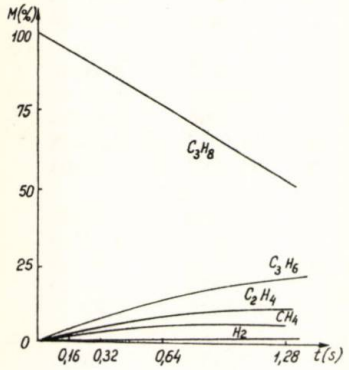


Fig. 9. Distribuţia procentuală a componenţilor i pentru *kj* perturbat.

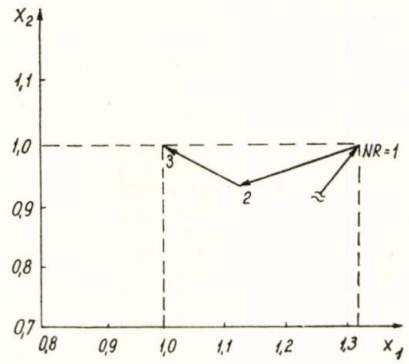


Fig. 10. Drumul de apropiere de punctul optim.

În acest mod în experimentul de faţă ajustarea constantelor de viteză revine la regăsirea valorii 1, pentru x_j.

În tabelul 3 sînt redate punctele iniţiale perturbate pentru cazuri diferite, precum şi numărul de iteraţii după care se reuşeşte reajustarea constantelor de viteză. De asemenea sînt trecute şi valorile funcţiei de abatere *F*.

În figura 9 se redă diagrama de distribuţie a componenţilor *i* cu constantele de viteză perturbaţi conform punctului 1 din tabelul 3.

Drumul de apropiere de minim se poate urmări în figura 10.

Apare evidentă eficienţa metodei în cazul problemei de faţă, atît sub aspectul rapidităţii apropierii de minim, cît şi din acela al timpului de calcul.

ANEXA 1

```
C       C
          SUBROUTINE SMINIM(N,X,SU,F,FUNCT)
C       C     REALIZEAZA MINIMIZAREA LUI 'F' DUPA DIRECTIA 'SU'
C       C
          DIMENSION X(N),SU(N)
          COMMON IWR,NEF,T,IER
          COMMON /BLOC2/    BS( 5,2),A(2),L(2),AK(2),EN( 5),ENO( 5,7),ENP( 5
         $),EM( 5),AP( 5),SUM( 5),W(2),C1(4),C2(4)
          L=1
          F2=F
          SN=0.
          DO 1 I=1,N
        1 SN=SN+ABS(SU(I))
          ALFA=1./SN/FLOAT(N)
C       C
          IF(T.LT.1.0.AND.T.GT.0.) ALFA=1*ALFA
C       C     ASIGURA PASI SEMNIFICATIVI PE DIRECTIA DE EXPLORARE
C       C
        2 DO 3 I=1,N
        3 X(I)=X(I)+ALFA*SU(I)
          CALL FUNCT(N,X,F)
C       C
          IF(F.GE.F2)GO TO 5
C       C     ASIGURA INAINTAREA PE DIRECTIA 'SU' PINA CIND 'F' DEVINE CRESCATOR
C       C
C       C
          IF(ABS(ALFA*SN).GT.T.L3)GO TO 4
C       C     DACA DUPA UN NUMAR MARE DE PASI PE DIRECTIA 'SU' 'F' RAMINE DESCRESCA-
C       C     TOR,SE CONSIDERA 'F' FARA MINIM SI DUPA 'IER=1' SE REVINE IN PRG.
C       C     APELATOR
C       C
          ALFA=2.*ALFA
          F1=F2
          F2=F
          L=L+1
          GO TO 2
        4 IER=1
          RETURN
C       C
        5 IF(L.NE.1)GO TO 7
C       C     DACA DUPA PRIMUL PAS 'F' ESTE CRESCATOR SE MERGE PE '-SU'
C       C
          DO 6I=1,N
        6 X(I)=X(I)-ALFA*SU(I)
          ALFA=-2.*ALFA
          F1=F
          L=L+1
FORTRAN 00.00                                  [illegible]  17/02/78  17.10.12
```

```
                48          GO TO 2
                49        7 F3=F
                50          IF((2.*F1-5.*F2+F3).EQ.0.)GO TO 11
      C         51      C
                52          ALFAM=0.25*ALFA*(8.*F1-9.*F2+F3)/(2.*F1-5.*F2+F3)
                53          ALFAS=-1.5*ALFA+ALFAM
      C         54      C     DETERMINA PUNCTUL DE MINIM AL PARABOLEI CARE TRECE PRIN PUNCTELE DE
      C         55      C     ORDONATA 'F1,F2,F3,'
      C         56      C
                57          DO 8 I=1,N
                58        8 X(I)=X(I)+ALFAS*SU(I)
                59          CALL FUNCT(N,X,F)
      C         60      C
                61          IF(F2.GE.F)GO TO 10
      C         62      C     SE VERIFICA DACA IN 'ALFAS' VALOAREA LUI 'F' ESTE MAI BUNA SAU NU SI
      C         63      C     SE ALEGE IN CONSECINTA
      C         64      C
                65          F=F2
                66          ALFAS=ALFA/2.-ALFAM
                67          DO 9I=1,N
                68        9 X(I)=X(I)+ALFAS*SU(I)
                69       10 CONTINUE
                70          RETURN
                71       11 F=F2
                72          DO 12 I=1,N
                73       12 X(I)=X(I)-ALFA*SU(I)
                74          RETURN
                75          END
FORTRAN V0.00                                        JB0211L9   17/02/78  17.10.49
```

```
      C         1     C
                2           SUBROUTINE FUNCT(N,X,F)
      C         3     C     ASIGURA  INTEGRAREA EC. CINETICE RUNGE-KUTTA 4 SI CALCULUL FUNTIEI
      C         4     C     OBIECTIV
      C         5     C
                6           DIMENSION X(N)
                7           COMMON IWR,NEF
                8           COMMON /BLOC2/    BS( 5,2),A(2),E(2),AK(2),EN( 5),ENG( 5,7),ENP( 5
                9          $),EM( 5),AP( 5),SUM( 5),W(2),C1(4),C2(4)
               10           NEF=NEF+1
               11           NR=2
               12           NC=5
               13           M=0
               14           H=0.005
               15           TAUH=0.08
               16           RAH=0.
               17         17 T=1000.
               18            IF(RAH-0.00)18,18,58
               19         18 IF(T-10(3.)21,21,19
               20         19 RAH=RAH+0.1
               21            H=0.001
               22            GO TO 1(
      C        23     C
               24         21 DO 22 I=1,NC
               25         22 EN(I)=0.
               26            EN(5)=1.
               27            EN1=EN(5)
      C        28     C     CALCULUL CONCENTRATIILOR DE INTRARE
      C        29     C
      C        30     C
               31             023 J=1,NR
               32         25    (J)=X(J)*A(J)/EXP(E(J)/(1.987*T))
      C        33     C     REACTUALIZAREA VITEZEI DE REACTIE
      C        34     C
               35            TA=0.
               36            F=0.
               37            TAUS=0.*0999
               38         24 DO 25 I=1,NC
               39            AP(I)=0.
               40         25 SUM(I)=0.
      C        41     C
               42            DO 28 K=1,4
               43            ENT=0.
               44            DO 26 I=1,NC
               45            ENP(I)=EN(I)+C1(K)*AP(I)
               46            IF(ENP(I).GE.0.) GO TO 26
               47            ENP(I)=0.
FORTRAN V0.00                                        JB0211L9   17/02/78  17.10.49
```

ANEXA 1 (continuare)

```
      48          26 ENT=ENT+ENP(I)
C     49     C
      50             W(1)=AK(1)*ENP(5)
      51             W(2)=AK(2)*ENP(5)
C     52     C          CALCULUL VITEZEI DE REACTIE
C     53     C
      54             DO 28 I=1,NC
      55             DEN=0.
      56             DO 27 J=1,NR
      57          27 DEN=DEN+BS(I,J)*W(J)
      58             AP(I)=DEN*H
      59          28 SUM(I)=SUM(I)+AP(I)*C2(K)/6.
C     60     C          CICLUL 'DO 28' ASIGURA CALCULUL CELOR 4 PASI RUNGE KUTTA PENTRU O ITERA
C     61     C          TIE
C     62     C
      63             ENT=0.
C     64     C
      65             DO 31 I=1,NC
      66             EN(I)=EN(I)+SUM(I)
      67             IF(EN(I))29,31,31
      68          29 EN(I)=0.
      69          31 ENT=ENT+EN(I)
C     70     C          CICLUL 'DO 31' ASIGURA ACTUALIZAREA CONCENTRATIILOR PENTRU ITERATIA
C     71     C          EXECUTATA
C     72     C
      73             TAU=TAU+H
      74             IF(TAU-1.)32,32,37
      75          32 IF(TAU-TAUS)33,35,35
      76          33 IF(TAU-TAUH)24,34,34
      77          34 H= 8.*H
      78             TAUH=100.*TAUH
      79             GO TO 24
      80          35 TAUS=2.*TAUS
      81             M=M+1
      82             IF(NEF.NE.0) GO TO 352
      83             DO 351 I=1,NC
      84         351 ENG(I,M)=EN(I)*EM(I)*100./(EN1*EM(5))
      85         352 CONTINUE
      86             DO 353 I=1,NC
      87         353 F=F+(EN(I)*EM(I)*100./(EN1*EM(5))-ENG(I,M))**2
C     88     C          CALCULUL FUNCTIEI OBIECTIV DE ABATERE
C     89     C
      90             IF(NEF.NE.1)GO TO 36
      91             WRITE(108,80)TAU,F,ENT
      92          80 FORMAT (1X,4HTAU=,F6.3,2HF=,E14.7,4HENT=,E14.7)
      93             DO 36 I=1,NC
      94             Y=EN(I)*EM(I)*100./(EN1*EM(5))
FORTRAN 00.00                                    JB0211L9   17/02/78  17.10.49
      95             Z=EN(I)/ENT
      96             WRITE(108,90)I,Y,I,Z
      97          90 FORMAT (10X,2HM(,I2,2H)=,E14.7,5X,2HY(,I2,2H)=,E14.7)
      98          36 CONTINUE
      99             GO TO 38
     100          37 T=T+100.
     101             H=0.001
     102             GO TO 19
     103          38 CONTINUE
     104             RETURN
     105             END
FORTRAN 00.00                                    JB0211L9   17/02/78  17.11.02
```

Pe un calculator FELIX C256 varianta corespunzătoare punctului 1 din tabelul 3, a fost rezolvată într-un timp de calcul egal cu 1'12". Cu creşterea complexităţii problemei, creşte şi timpul de calcul necesar.

Notaţii folosite pentru modelul cinetic

- j — indice pentru numărul reacţiei
- i — indice pentru numărul componentului
- ν_{ji} — coeficient stoechiometric
- A_i — componentul **i**
- v_{Rj} — viteza reacţiei **j**, mol/m³s
- **A** — matricea coloană a componenţilor A_i
- **N** — matricea coeficienţilor stoechiometrici ν_{ji}
- Φ — matricea vidă
- V — volumul de reacţie, m³
- n_i — numărul de moli pentru componentul **i** mol
- p_{ji} — ordinul de reacţie pentru componentul **i** în reacţia **j**
- $\mathbf{V_R}$ — matricea coloană a vitezelor de reacţie
- MG_i^{tl} — valoarea procentuală a componentului **i** la timpul t_l experimental, % gr
- M_i^{tl} — valoarea procentuală a componentului **i** la timpul t_l după model, % gr
- R — 1,987 constanta gazelor cal/mol · K
- T — temperatura de reacţie K

ANEXA 1 (continuare)

```
C       1    C
        2         SUBROUTINE POWELL(N,X,XO,S,SU,F2,FUNCT,SMINIM)
C       3    C       ASIGURA CAUTAREA MINIMULUI DUPA METODA 'POWELL' IMBUNATATITA
C       4    C
        5         EXTERNAL FUNCT
        6         DIMENSION X(N),XO(N),S(N,N),SU(N)
        7         COMMON IWR,NEF,T,IER,NR
        8         COMMON /BLOC1/XFP( 2)
        9         COMMON /BLOC2/    BS( 5,2),A(2),E(2),AK(2),EN( 5),ENG( 5,2),ENP( 5
       10        $),EM( 5),AP( 5),SUM( 5),W(2),C1(4),C2(4)
       11         EPS=1.E-6
       12         LIMIT=100
       13         IER=0
       14         NEF=0
       15         NR=0
       16         NRS=1
       17         NCO=0
       18         T=1.
       19       1 NRG=NR+N+1
       20         DO 2 I=1,N
       21         XO(I)=X(I)
       22         DO 2 J=1,N
       23         S(I,J)=0.
       24         IF(I.EQ.J)S(I,J)=1.E-1
       25       2 CONTINUE
       26         CALL FUNCT(N,X,F1)
       27         F2=F1
       28       3 NR=NR+1
       29         F1=F2
       30         DF3F1=0.
       31         DELTA=0.
       32         M=0
C      33    C
       34         DO 5 I=1,N
       35         DO 4 J=1,N
       36       4 SU(J)=S(I,J)
       37         IF(IER.NE.0)RETURN
       38         F2M=F2
       39         CALL SMINIM(N,X,SU,F2,FUNCT)
C      40    C
       41         IF((F2M-F2).LT.DELTA)GO TO 5
       42         M=I
       43         DELTA=F2M-F2
C      44    C       SE DETERMINA DIRECTIA 'M=I' DUPA CARE 'F' DESCRESTE CEL MAI MULT
C      45    C
       46       5 CONTINUE
C      47    C       CICLUL 'DO 5' ASIGURA MINIMIZAREA PE CELE 'N' DIRECTII INDEPENDENTE
FORTRAN 00.00                                    JB021149   17/02/78  17.11.02
```

Notaţii folosite în programul FORTRAN

Programul monitor

NR — numărul de reacţii ale sistemului de reacţii

NC — numărul de componenţi ai sistemului de reacţii

N — numărul factorilor de modificare a constantelor de viteză

X — factorul de modificare

BS — matricea transpusă a coeficienţilor stoichiometrici

E — energia de activare, cal/mol

A — factorul preexponenţial, s^{-1}

EM — masa moleculară a compuşilor g/mol

C_1, C_2 — constante pentru formulele de integrare Runge-Kutta: C_1(0,0; 0,5; 0,5; 1;) C_2(1; 2; 2; 1)

NEF — numărul apelurilor subrutinei FUNCT *în particular*:
= −1; în FUNCT se calculează valorile considerate experimentale pentru distribuţia în timp a componenţilor;
= 0; se tipăreşte distribuţia actuală a componenţilor

NR — numărul de iteraţii efectuate (nedefinit în subrutina POWELL)

IER — cod de eroare:
= 0 — punctul obţinut este minim
= 1 — fără minim pe direcţia de explorare
= 2 — numărul iteraţiilor depăşeşte limita impusă

Subrutina POWELL

EPS — precizia impusă în vederea determinării minimului

NRS — precizează numărul de iteraţii după care se tipăresc rezultate intermediare

NCO — cod pentru testul de oprire

NRG — precizează numărul de iteraţii după care se revine la direcţiile axelor de coordonate

XO — punctul cel mai bun atins în iteraţia precedentă

S — direcţiile de căutare a minimului

SU — direcţia unidirecţională de căutare a minimului

DELTA — valoarea descreşterii maxime după direcţia *M* a funcţiei *F*

XFP — punctul de minim posibil

FFP — valoarea în punctul de minim posibil a funcţiei obiectiv

F1, F2, F3 — valorile funcţiei în punctele *XO; XN* şi $2 \cdot XN - XO$

Subrutina FUNCT

H — pasul de integrare RUNGE-KUTTA

T — temperatura, K

P — presiunea, at

ANEXA 1 (continuare)

```
C     C
            T=0.
            DO 6 I=1,N
          6 T=T+ABS(X(I)-X0(I))
C     C
            IF(NR.GT.LIMIT)IER=2
C     C        IN CAZUL IN CARE NR. DE ITERATII A DEPASIT LIMITA IMPUSA 'IRL=2' SI
C     C        REVENIRE IN PRG. PRINCIPAL
C     C
            IF(NR.NE.NRS)GO TO 7
            WRITE(IWR,100)NEF,NR,IER,F2,(I,X(I),I=1,N)
        100 FORMAT(////1X,4HNEF=,I3,5X,3HNR=,I3,5X,4HIER=,I3,10X,2HF=,E14.7//
           $4(5X,2HX(,I2,2H)=,E14.7))
            NRS=NRS+1
C     C
          7 IF(T.GT.EPS)GO TO 8
            IF(ABS(F1-F2).GT.EPS)GO TO 8
C     C        IN CAZUL CIND DEPLASAREA ESTE MAI MARE DECIT 'EPS' SE PORNESTE INTR-O
C     C        NOUA ITERATIE
C     C
C     C
            IF(NCO.EQ.1) GO TO 72
            DO 71 I=1,N
            XFP(I)=X(I)
         71 X(I)=X(I)+(X(I)-X0(I)+EPS**2)/(T+EPS**2)*100.*EPS
            FFP=F2
            NCO=1
            GO TO 1
         72 DO 73 I=1,N
         73 SU(I)= XFP(I)-X(I)
            CALL SMINIM(N,X,SU,F2,FUNCT)
            T=0.
            DO 74 I=1,N
         74 T=T+ABS(XFP(I)-X(I))
            IF(T.LE.EPS)RETURN
            IF(F2.GT.FFP)GO TO 78
         75 N1=N-1
            DO 76 I=1,N1
            I1=I+1
            DO 76 J=1,N
         76 S(I,J)=S(I1,J)
            DO 77 I=1,N
            X0(I)=X(I)
         77 S(N,I)=SU(I)
            NCO=0
            GO TO 3
         78 F2=FFP
FORTRAN 00.00                                          JB0211L9   17/02/78  17.11.02
            DO 79 I=1,N
         79 X(I)=XFP(I)
            GO TO 75
C     C        TESTUL DE OPRIRE POWELL:SE DEPLASEAZA PUNCTUL OPTIM PRESUPUS CU '
C     C        '100*EPS' SI SE REIA MINIMIZAREA. IN CAZUL CINDMINIMUL DE PE DIRECTIA
C     C        NOULUI MINIM SI OPTIMUL PRESUPUS ESTE MAI APROAPE DE OPTIMUL PRESUPUS
C     C        DECIT 'EPS' SE CONSIDERA PROBLEMA REZOLVATA:IN CAZ CONTRAR SE REIA
C     C        MINIMIZAREA DIN PUNCTUL MAI BUN
C     C
C     C
          8 IF (NR.EQ.NRG) GO TO 1
C     C        ASIGURA REVENIREA LA DIRECTIILE INITIALE DUPA 'N' ITERATII
C     C
            DO 9 I=1,N
          9 X(I)=2.*X(I)-X0(I)
            CALL FUNCT(N,X,F3)
C     C
            IF((F1-2.*F2+F3)*(F1-F2-DELTA)**2.LT.0.5*DELTA*(F1-F3)**2)GO TO11
            IF(F3.LT.F1)GO TO 10
C     C        CONDITIILE TESTULUI 'POWELL' IN FUNCTIE DE SATISFACEREA CERORA SE ALCA-
C     C        TUIESC NOILE DIRECTII SAU SE MERGE PE CELE VECHI
C     C
            GO TO 10
         10 DF3F1=1.
         11 DO 12 I=1,N
            X(I)=(X(I)+X0(I))/2.
         12 SU(I)=X(I)-X0(I)
            CALL SMINIM(N,X,SU,F2,FUNCT)
            DO 13 I=1,N
         13 X0(I)=X(I)
            IF(DF3F1.EQ.1.)GO TO 3
            N1=N-1
            DO 14 I=1,N1
            I1=I
            IF(I.GE.M)I1=I+1
            DO 14 J=1,N
         14 S(I,J)=S(I1,J)
            DO 15 J=1,N
         15 S(N,J)=SU(J)
            GO TO 3
         16 DO 17 I=1,N
            X(I)=(X(I)+X0(I))/2.
         17 X0(I)=X(I)
            GO TO 3
            END
FORTRAN 00.00                                          JB0211L9   17/02/78  17.11.19
```

ANEXA 1 (continuare)

```
C     C
C     C        PRG. MONITOR
C     C        ************
C     C
      EXTERNAL FUNCT,SMINIM
      DIMENSION X( 2),XO( 2),S( 2, 2),SU( 2)
      COMMON IWR,NEF,T,IER,NR
      COMMON /BLOC1/XFP( 2)
      COMMON /BLOC2/    BS( 5,2),A(2),E(2),AK(2),EN( 5),ENG( 5,7),ENP( 5
     $),EM( 5),AP( 5),SUM( 5),W(2),C1(4),C2(4)
      IRE=105
      IWR=108
      NR=2
      NC=5
    1 READ(IRE,100)N,VEG,(X(I),I=1,N)
      READ(IRE,11)((BS(I,J),J=1,NR),I=1,NC)
      READ(IRE,22)(E(J),J=1,NR)
      READ(IRE,33)(A(J),J=1,NR)
      READ(IRE,44)(EM(I),I=1,NC)
      READ(IRE,55)(C1(K),C2(K),K=1,4)
      NEF=-1
      CALL FUNCT(N,X,F)
      X(1)=0.5
      X(2)=0.5
      WRITE(IWR,200)(I,X(I),I=1,N)
      CALL POWELL(N,X,XO,S,SU,F,FUNCT,SMINIM)
      WRITE(IWR,300)NEF,NR,IER,F,(I,X(I),I=1,N)
      NEF=0
      CALL FUNCT(N,X,F)
      IF(VEG.NE.0.)GO TO 1
  100 FORMAT(I3,F4.1/(5E14.7))
  200 FORMAT(////1X,13HPUNCT INITIAL//4(5X,3HXO(,I3,2H)=,E14.7))
  300 FORMAT(////1X,4HNEF=,I3,5X,3HNR=,I3,5X,4HIER=,I3,10X,5HFMIN=,E14.7
     $//4(5X,3HX (,I3,2H)=,E14.7))
   11 FORMAT(8F6.3)
   22 FORMAT(8F6.1)
   33 FORMAT(8E8.3)
   44 FORMAT(12F5.1)
   55 FORMAT(8F3.1)
      STOP
      END
FORTRAN 00.00                                    021169   17/02/78  17.11.19
```

EN — numărul de moli din componentul *i*, mol
RAH — raport de inert (dacă este cazul)
AK — constanta de viteză
TAU — timpul de staţionare, s
TAUS — timpul de staţionare intermediar pentru care se calculează funcţia obiectiv, s
ENT — număr total de moli, mol
W — vitezele de reacţie, mol/s
DEN — diferenţiala numărului de moli în raport cu timpul de staţionare
ENG — valorile distribuţiei experimentale a componenţilor, % gr.
F — funcţia obiectiv

Subrutina SMINIM

ALFA — paşii de înaintare pe direcţia de explorare *SU*

F1; *F2*; *F3* — ordonatele punctelor prin care se construieşte polinomul de interpolare de ordinul 2

ALFAM; ALFAS — punctele de minim

Notă: notaţiile nereluate sînt comune subrutinelor şi programului monitor.

Bibliografie

1. Mihail, R., Woinaroschy, Al., Rev. Chim., 29, nr. 4, 1978 p. 322.
2. Emanuel, N., Knorre, D. K., Cinétique chimique, Editions MIR, Moscou, 1975.
3. Lasdon, S. L., Teoria optimizării sistemelor. Ed. tehnică, Bucureşti, 1975.
4. Powel. M. J. D., Computer J., 7, 1964, p. 155—162.
5. Hoffmann, U. Hoffmann, H. „Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
6. Vari Damme, S. P. Narayanan, S. Froment, G. F. AIChE J., 21, nr. 6, 1975, p. 1065.

GEORGE NICULESCU
CRISTIAN BUCUR

Separarea unui produs volatil, intermediar al unor reacţii paralel-consecutive

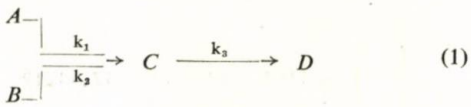
D.C.66.048.3:00157

The paper presents the mathematical model of the separation by distillation of a C volatile product intermediate of some parallel-consecutive reactions following the scheme:

under the conditions in which A and B are also volatile. The model includes besides the chemical reactions the liquid-vapour mass transfer, the process being achieved in a distillation column with plates as reactors. The numerical solving of the resulting equation system gives the values of the concentrations in liquid and vapour phase for each plate. The results obtained and the influence of some variables are discussed in the light of the obtention of the C product with maximum efficiency.

Într-o lucrare precedentă [1] s-a analizat sistemul unor reacţii paralel — consecutive, pentru obţinerea produsului intermediar cu randament maxim.

În această lucrare se studiază obţinerea produsului intermediar *C*, al aceluiaşi sistem de reacţii:



(1)

prin distilarea sa din mediul de reacţie.

Reacţiile au loc în soluţie apoasă diluată, în fază omogenă, toţi componenţii fiind total miscibili pe toată durata procesului. Substanţele iniţiale *A* şi *B* sînt de asemenea volatile şi distilarea lor are loc concomitent cu *C*. Produsul *D* nu este volatil şi rămîne în soluţia apoasă finală, constituind o pierdere pentru obţinerea lui *C*.

Posibilitatea obţinerii acestuia cu randament ridicat depinde de viteza relativă a reacţiilor chimice din sistemul (1) ca şi de viteza distilării produsului format. Pentru epuizarea cît mai înaintată a componenţilor *A*, *B*, *C* din soluţia finală de reacţie, este necesară atît asigurarea condiţiilor de reacţie pentru *A* şi *B*, pînă la conversie aproape totală, cît şi limitarea concentraţiei lui *C* în mediul de reacţie, aceasta fiind şi singura posibilitate de diminuare a formării lui *D*. Posibilitatea îndepărtării lui *C* din mediul de reacţie prin distilare este limitată de consumul de căldură necesar şi de distilarea concomitentă a reactanţilor *A* şi *B*, ceea ce reduce viteza formării produsului *C* în faza lichidă.

Din cele menţionate rezultă că tipul de reactor necesar este o coloană continuă de reacţie cu mai multe unităţi, cu posibilitatea de distilare a produsului volatil la fiecare unitate de reacţie, care este şi un taler de distilare. Procesul avînd loc în soluţie apoasă, încălzirea soluţiei cu reactanţi şi distilarea produsului, pe măsura formării, se realizează în mod avantajos prin injectarea directă de vapori de apă în mediul de reacţie, sub talerul de la baza coloanei, obţinîndu-se astfel şi avantajul contracurentului la concentrarea produsului *C* în vapori ascendenţi.

În cazul reacţiilor consecutive, concentraţia maximă în intermediarul *C* ca şi o selectivitate ridicată, se obţin prin utilizarea reactorului tip „cu deplasare ideală" [2], ceea ce în cazul acesta, ar corespunde aproximativ unei coloane cu film descendent de lichid. Totuşi diferenţa faţă de reactorul cu unităţi de reacţie în serie (coloană cu talere de reacţie) poate fi redusă apreciabil dacă numărul de unităţi este suficient de mare, pentru o aceeaşi valoare a timpului total de reacţie [2].

Separarea produsului *C* al unei reacţii consecutive, prin distilare pe coloană cu talere a fost examinată de Bortolini şi Guarise [3]. În lucrare se prezintă modelul matematic pe baza vitezelor de reacţie şi calculul concentraţiilor în lichid şi vapori pe fiecare taler. Ipotezele simplificatoare pentru obţinerea modelului matematic în [3] sînt următoarele:

a. Schema de reacţie este cea de la reacţii consecutive: $B \rightarrow C \rightarrow D$ fiecare reacţie fiind de ordinul I. Nu se consideră deci reacţia lui *A*.

b. Coloana are aceeaşi temperatură la toate talerele.

c. Componentul volatil este numai *C*.

d. Fiecare taler este o unitate ideală de distilare, realizînd echilibrul lichid-vapori.

e. Fiecare taler poate fi asimilat cu un reactor cu amestecare perfectă.

f. Debitul molar de vapori este constant în orice zonă a coloanei.

Modelul cinetic adoptat în această lucrare necesită o singură ipoteză simplificatoare (*e*) şi include fenomenul de transfer de masă lichid-vapori la distilare, deci nu recurge la conceptul talerului „ideal". Relaţiile transferului de masă introduse în model necesită variabile sau constante fizice uşor accesibile din calcul sau din literatură, aşa că includerea lor nu reduce aplicabilitatea modelului.

Modelul fizic şi matematic al procesului

Se consideră ca reactor o coloană la care fiecare taler este un reactor cu amestecare perfectă pentru faza lichidă. Ipoteza este desigur mai aproape de realitate pentru un taler cu un singur clopot sau cu

barbotor, decît pentru un taler tip sită. În faza de vapori, concentrația componenților volatili (A, B, C) crește odată cu ascensiunea bulelor de vapori în lichid, avînd ca limită concentrația corespunzătoare echilibrului lichid-vapori, care nu este în mod necesar realizată pe un taler. În faza de vapori, amestecul are comportare ideală pentru toți componenții. În faza lichidă apoasă, datorită domeniului redus de concentrații ale componenților, echilibrul lichid-vapori poate fi exprimat prin relații de tip Henry pentru fiecare component.

Se presupune că temperatura fazei lichide este uniformă pe un taler ca și cea a fazei de vapori.

Relațiile matematice ale modelului includ reacția și transferul lichid-vapori al fiecărui component (i) și au la bază bilanțul de materiale în fază de vapori și în fază lichidă, pentru un taler oarecare [4]:

$$K_g \cdot a' \cdot P \cdot V_b(H_i \cdot C_i - y_i) - v_b \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{P \cdot V_b}{RT} \cdot y_i\right) = 0 \quad (2)$$

$$q_i C_{oi} - q_i C_i - K_g \cdot a' \cdot P \cdot V_b \cdot N \cdot V_L(H_i C_i - y_i) - r_i \cdot V_L + r_{i-1} \cdot V_L = 0 \quad (3)$$

$$\overline{y_i} = \frac{1}{L}\int_0^L y_i(z) \cdot \mathrm{d}z \quad (4)$$

Relațiile (2) — (4) sînt corespunzătoare reactorului cu amestecare perfectă pentru faza lichidă și pentru curgerea tip cu deplasare totală pentru vapori.

Considerînd (V_b) constant, presupunere admisibilă pentru y_i și adîncime de barbotare reduse, din (2) se obține:

$$\frac{\mathrm{d}y_i}{\mathrm{d}z} - \frac{K_g \cdot a' RT}{v_b} y_i + \frac{K_g \cdot a' \cdot RT}{v_b}(H_i \cdot C_i) = 0 \quad (5)$$

Integrînd relația (5):

$$y_i(z) = H_i C_i - (H_i C_i + y_{0i}) \cdot \exp\left(-\frac{K_g \cdot a' RT \cdot z}{v_b}\right) \quad (6)$$

$$y_i(z) = H_i \cdot C_i\left(1 - \mathrm{e}^{-nR}\right) + y_{0i} \cdot \mathrm{e}^{-nR} \quad (7)$$

unde:

$$n_R = \frac{K_g \cdot a' \cdot RTL}{v_b} \quad (8)$$

Ecuația pentru concentrația C_i din faza lichidă se obține din (3) și (7):

$$C_i = C_{0i} - (H_i C_i - y_{0i}) \cdot \left(\frac{P \cdot V_b}{RT} \cdot N - \frac{V_L}{q_L} \cdot \frac{v_b}{L}\left(1 - \mathrm{e}^{-nR}\right) - r_i \frac{V_L}{q_L} + r_{i-1} \frac{V_L}{q_L}\right) \quad (9)$$

Termenii r_i și r_{i-1} se referă la viteze de reacție pentru consumarea, respectiv, pentru formarea componentului i în faza lichidă. Vitezele de reacție trebuie exprimate în funcție de C_i.

Prin rezolvarea simultană a ecuațiilor (6), (7), (9) pentru fiecare component (i) rezultă concentrațiile C_i pe taler și fracțiile molare y_i pentru componenții volatili, în vaporii de deasupra talerului. Pentru procesul în coloană cu talere, ecuațiile se rezolvă simultan pentru toate talerele, compozițiilor de ieșire de pe un taler fiind compoziții de intrare pe talerul următor.

În continuare pentru calculul mărimilor hidrodinamice specifice barbotării și al coeficienților de transfer de masă lichid-vapori, se utilizează corelări recente din literatură [5], [6] ale căror rezultate sînt verificate de date experimentale pentru domeniul debitelor de barbotare mai mari.

În continuare se dă relația pentru calculul diametrului mediu de volum-suprafață pentru bulele de gaz la talere cu barbotare și a celorlalte mărimi din relația (9):

$$\frac{d_{vs}}{D} = 26\,(g \cdot D^3 \cdot \rho_L/\gamma)^{0,5}(g \cdot D^3/\nu_L)^{-0,12} \cdot (u_v/\sqrt{g\,D})^{-0,12} \quad (10)$$

$$\frac{1}{(1-\varepsilon)^4} = 0,2\left(\frac{g \cdot D^2 \cdot \rho_L}{\gamma_L}\right)^{1/8} \cdot \left(\frac{g \cdot D^3}{\nu_L^2}\right)^{1/12} \quad (11)$$

$$N = \frac{\varepsilon}{V_b} \quad (12)$$

$$V_b = \frac{\pi}{6} \cdot d_{vs}^3 \quad (13)$$

$$v_b = \frac{q_v}{\rho_v \cdot \varepsilon \cdot A_c} = \frac{u_v}{\varepsilon} \quad (14)$$

$$a' = \frac{6}{d_{vs}} \quad (15)$$

$$\frac{k_L \cdot d_{vs}}{D_L} = 0,5\left(\frac{\nu_L}{D_L}\right)^{1/2}\left(\frac{g \cdot d_{vs}^3}{V_L^2}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{vs} \cdot \rho_L}{\gamma_L}\right)^{3/8} \quad (16)$$

$$K_g \cong \frac{k_L}{H} \quad (17)$$

În condițiile procesului, rezistența importantă la transferul lichid-vapori este în faza lichidă [3].

Temperatura de pe talerele coloanei influențează toate mărimile ce intervin, dar mai ales vitezele de reacție. Temperatura pe talere trebuie considerată variabilă de-a lungul coloanei cu valori mai mici la talerele superioare, de sub alimentarea reactanților (a cărei temperatură este inevitabil mai redusă decît cea din coloană). Întrucît uniformitatea temperaturii în toată coloana nu se poate obține decît cu un consum exagerat de agent termic (abur), coloana de reacție nu poate fi considerată izotermă. Valoarea exactă a temperaturii pe talere și, în funcție de aceasta, valorile debitelor de lichid și vapori pe fiecare taler se pot obține introducînd relația de transfer termic (cu condensare), scrisă pentru fiecare taler:

$$Q_j = K_T \cdot a_j' \cdot V_L(t_v - t_j) \quad (18)$$

unde coeficientul de transfer termic (K_T) depinde de condițiile de barbotare a vaporilor în soluția apoasă.

Ecuațiile (18) împreună cu relațiile bilanțului de materiale și termic pentru fiecare taler și cu condițiile inițiale, dau un sistem rezolvabil pentru (t_j). În cazul reacțiilor cu efect termic însemnat, este necesară includerea acestuia în sistem prin intermediul relației (9).

La procese de categoria celui prezentat, dat fiind diluția mare a reactanților, efectul căldurii de reacție nu este important în bilanțul termic.

Estimarea numărului necesar de talere

Aplicînd o variantă simplificată a modelului, se poate estima numărul necesar de talere, pentru un timp spațial determinat pe fiecare taler, considerînd numai conversia componentului major (A sau B), cel care are concentrația inițială mai mare sau viteza de reacție mai redusă. Prescriind o valoare a conversiei, fără a considera distilarea reactantului, numărul de talere rezultă din ecuația reactorului cu amestecare perfectă, cu reacție de ordinul (n), aplicată pentru fiecare taler ca reactor în serie [1]:

$$\tau_j = \frac{1}{k_i \cdot C_{0j}^{n-1}} \cdot \frac{x_j}{(1 - x_j)^n} \qquad (19)$$

$$x_j = \frac{C_{0j} - C_j}{C_{0j}} \qquad (20)$$

Aplicînd relația (19) consecutiv, începînd cu concentrația de la alimentare, numărul de talere rezultă după atingerea valorii concentrației pentru conversia prescrisă.

Calculul numeric al valorilor C_i și y_i din relațiile (6) ÷ (9), ce reprezintă modelul matematic complet al procesului

Pentru evidențierea posibilităților modelului, s-au introdus valorile numerice, ca exemple de calcul, după cum urmează:

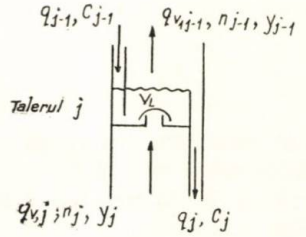


Fig. 1. Schema fluxurilor pe talerul „j"

— Datele pentru vitezele reacțiilor elementare din schema 1, sînt cele date în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE ORDINULUI DE REACȚIE, ENERGIEI DE ACTIVARE ȘI FACTORULUI PREEXPONENȚIAL LA REACȚIILE DIN SISTEMUL (I):

$$v_i = k_i C_i^n \qquad (21)$$

$$k_i = ko_i \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (22)$$

Reacția	n	ko_i	E
1	1,0	117,4	5051,1
2	1,50	$7{,}32 \cdot 10^9$	15887,0
3	1,0	$1{,}54 \cdot 10^5$	13824,0

— Valorile coeficienților de transfer și mărimile hidrodinamice ale barbotării au fost calculate cu relațiile (10÷17). Valorile necesare ale debitelor de lichid și vapori pentru fiecare taler au fost calculate din bilanțul de materiale și termic, pentru o temperatură pe taler dată. Debitul inițial de soluție cu reactanți pe primul taler și debitul de abur la baza coloanei sînt constante pentru toate variantele de mai jos.

— Distribuția temperaturilor în coloană s-a introdus în două variante, considerate ca situații limită la procesul studiat. Cu valorile temperaturilor introduse în bilanțul termic s-au calculat debitele de lichid și vapori pe fiecare taler.

— Constantele de echilibru pentru componenții volatili s-au introdus prin două seturi de valori, valabile în tot intervalul de concentrații și temperaturi din coloană.

— Pentru reactorul coloană de distilare s-a adoptat un model de taler monoclopot, cu dimensiuni geometrice aceleași la toate exemplele de calcul. Ca variabile au fost introduse numărul de talere și timpul spațial pe taler, prin intermediul valorii căruia s-a variat și înălțimea de barbotare.

— Concentrația inițială a componenților a fost introdusă în două variante:

a. Concentrațiile (A_0, B_0) fără reacție preliminară, deci fără produs C la alimentarea coloanei.

b. Concentrațiile inițiale rezultate de la o treaptă de reacție preliminară parțială a lui A și B la C. Reacțiile fiind considerate monomoleculare, numărul inițial de moli este același la variantele (*a*) și (*b*).

Variantele rezultate din gruparea variabilelor de mai sus sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE NUMERICE ALE VARIABILELOR PROCESULUI INTRODUSE ÎN VARIANTELE DE CALCUL

Concentrația inițială, moli/cm³		
A_o	$0{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
B_o	$0{,}13 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$
C_o	$0{,}156 \cdot 10^{-3}$	0
D_o	0	0

Varianta nr.	1	2	3	4	5	6
Număr de talere	5	10	10	10	10	12
Timp spațial pe taler, min	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
Adîncimea de barbotare, cm	22,0	22,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Distribuția temperaturii pe talere, limite, °C	60 / 100	60 / 100	95 / 101	60 / 100	95 / 101	95 / 101
Valoarea constantei Henry, $\frac{cm^3 \cdot at}{mol}$						
A		424,0			585,0	
B		424,0			585,0	
C		88,2			51,5	

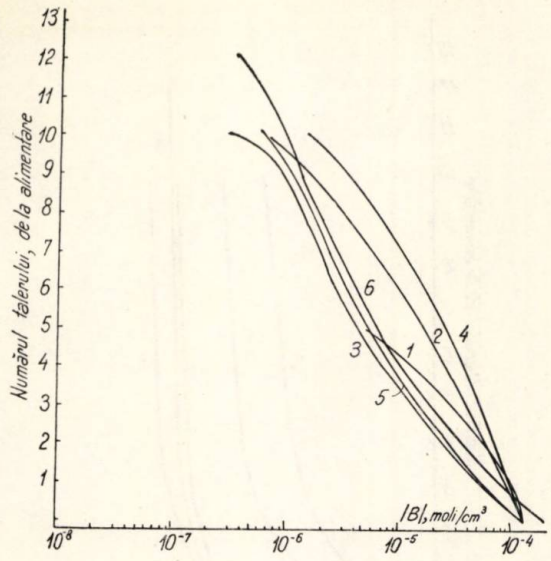


Fig. 2. Evoluţia concentraţiei compusului *B* în faza lichidă, cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

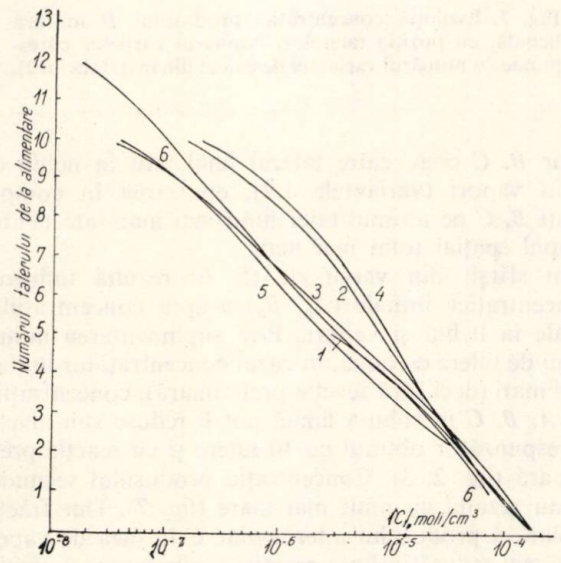


Fig. 3. Evoluţia concentraţiei produsului *C* în faza lichidă, cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

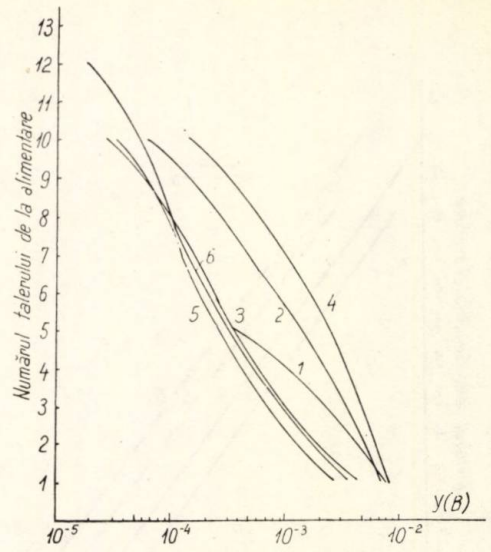


Fig. 4. Evoluţia fracţiei molare a compusului *B* în faza de vapori, cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

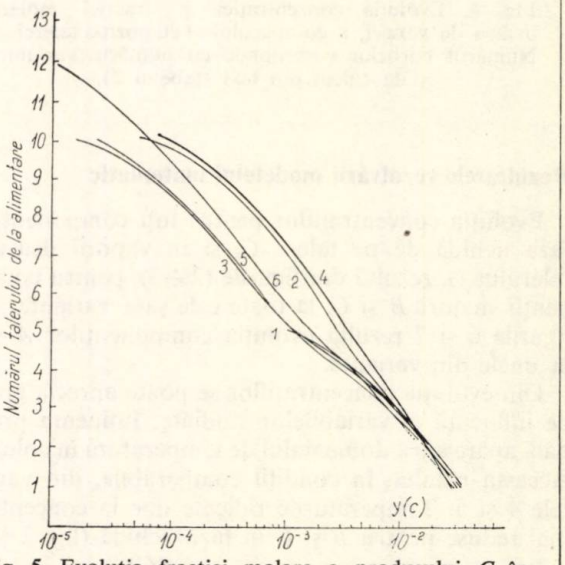


Fig. 5. Evoluţia fracţiei molare a produsului *C* în faza de vapori, cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

Rezolvarea sistemului de ecuaţii (6—9)

Soluţiile C_i, y_i pentru fiecare taler s-au obţinut prin rezolvarea numerică a ecuaţiilor (6÷9), utilizînd calculatorul tip Felix 256.

Expresiile bilanţului de materiale şi ale debitului de transfer se introduc în forma modificată, astfel (fig. 1):

$$q_{i,j-1}C_{i,j-1} = q_{i,j}\,C_{i,j} + n_{TR\,(i,j)} + r_{i,j}V_L - r_{i-1,j}V_L \quad (23)$$

$$n_{TR(i,j)} =$$

$$= \left(\frac{P \cdot V_b \cdot N \cdot V_L \cdot v_b}{R\,T\,L}\right)_i \left(1 - e^{-n_{R,i}}\right)(H_i C_{i,j} - \bar{y}_{i,j}) \quad (24)$$

$$n_{i,\,j-1} = n_{i,\,j} + n_{TR(i,j)} \quad (25)$$

$$y_{j-1} = \frac{n_{j-1}}{qV,\,_{j-1}} \cdot M_{H_2O} \quad (26)$$

În aceste relaţii n reprezintă debitul de moli din i în vaporii deasupra talerului, n_{TR} debitul de moli transferaţi din lichid în vapori pe fiecare taler, iar M_{H_2O} este greutatea moleculară a apei. Se poate considera, cu eroare de maxim 5%, că numărul total de moli din vapori este cel corespunzător vaporilor de apă.

Condiţiile iniţiale pentru vaporii alimentaţi la baza coloanei (sub ultimul taler) sînt: $(y_i)_{\text{final}} = 0$, $(n_i) = 0$.

Estimînd o concentraţie în faza lichidă pe ultimul taler $(C_i)_{\text{final}}$, se calculează concentraţiile în lichid pînă la compoziţia de alimentare, cu relaţiile de mai sus. Cu o regulă de minimizare a diferenţelor tip Falsi, se variază concentraţia $(C_i)_{\text{final}}$, pînă cînd concentraţia de alimentare $(C_0)_i$ rezultată din calcul diferă de cea prescrisă în variantă cu mai puţin de 0,01%.

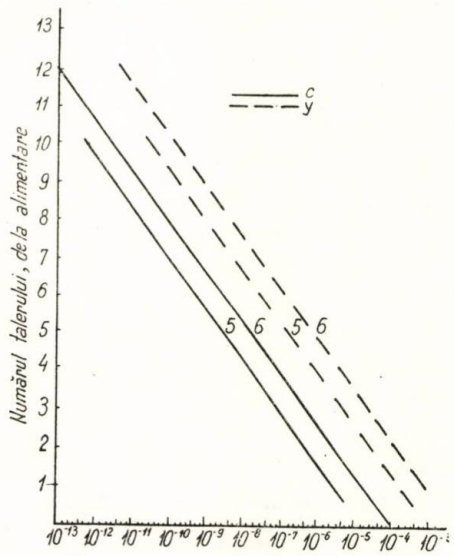


Fig. 6. Evoluţia concentraţiei şi fracţiei molare în faza de vapori, a compusului A cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

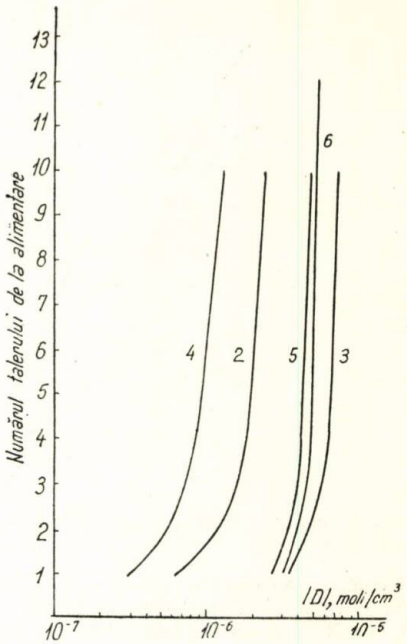


Fig. 7. Evoluţia concentraţiei produsului D în faza lichidă, cu poziţia talerelor. Numărul curbelor corespunde cu numărul variantei de calcul din text (tabelul 2).

Rezultatele rezolvării modelului matematic

Evoluţia concentraţiilor pentru toţi componenţii în faza lichidă de pe talere C_i şi în vaporii deasupra talerului y_i, rezultă din figurile (2÷5), pentru componenţii majori B şi C, la toate cele şase variante. Din figurile 6 şi 7 rezultă evoluţia componenţilor A şi D la unele din variante.

Din evoluţia concentraţiilor se poate aprecia gradul de influenţă al variabilelor studiate. Influenţa principală apare a fi a domeniului de temperatură în coloană. Aceasta rezultă, în condiţii comparabile, din variantele 4 şi 5. Temperaturile ridicate duc la concentraţii mai reduse pentru B şi C în faza lichidă (fig. 2 şi 3), iar în faza de vapori raportul $\frac{y(C)}{y(B)}$ la talerul superior este favorabil la temperaturi mai ridicate, ceea ce este valabil pentru ambele perechi de valori ale constantei de echilibru. Concentraţiile sensibil mai reduse din B şi C în soluţia finală arată epuizarea mai completă la temperatură mai ridicată. În privinţa produsului secundar D, evoluţia lui este mult influenţată de temperatură, formarea lui fiind intensificată de temperaturile mai ridicate, dat fiind creşterea vitezei reacţiei sale de formare (fig. 7).

Influenţa valorii constantelor de echilibru pentru A, B şi C care variază în sens contrar (variantele 3 şi 5 din tabelul 2), este mai puţin importantă pentru tot domeniul de concentraţii.

În privinţa timpului spaţial pentru faza lichidă, pentru acelaşi număr de talere şi temperaturi, valori mai mari influenţează în sens previzibil, rezultînd valori mai mici ale concentraţiilor lui B şi C în lichid şi vapori (variantele 2 şi 4) şi valori mai mari ale concentraţiei lui D. Pentru un număr dublu de talere şi acelaşi timp spaţial pe taler diferenţele concentraţiilor B, C cresc către talerul final, atît în lichid cît şi în vapori (variantele 1,2), epuizarea în componenţi B, C pe ultimul taler fiind mai înaintată pentru timpul spaţial total mai mare.

În sfîrşit din variantele (5, 6) rezultă influenţa concentraţiei iniţiale (A_0, B_0) asupra concentraţiilor finale în lichid şi vapori. Prin suplimentarea numărului de talere cu două, în cazul concentraţiilor iniţiale mai mari (deci fără reacţie preliminară), concentraţiile de A, B, C în soluţia finală pot fi reduse sub nivelul corespunzător obţinut cu 10 talere şi cu reacţie preliminară (fig. 2, 3). Concentraţia produsului secundar D nu rezultă cu mult mai mare (fig. 7). Dar fracţia molară a produsului intermediar C în faza de vapori este mai redusă în lipsa reacţiei preliminare, şi rezultă un conţinut comparativ mai mare din (A) în vaporii finali (fig. 6). Convertirea componentului A din vaporii finali în produsul C, deci mărirea randamentului procesului, este totuşi posibilă, rectificînd vaporii de pe primul taler într-o coloană de rectificare situată deasupra celei de reacţie — distilare. La baza zonei de rectificare se refluxează pe primul taler de reacţie o fracţie concentrată în A şi B, iar un concentrat în C rezultă la vîrful acesteia, ca produs final al procesului.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă că modelul adoptat reflectă toate previziunile asupra influenţei unor variabile. Aplicabilitatea lui nu se epuizează la studiul variabilelor prezentate, fiind posibilă introducerea variabilelor noi ca debitul de reactanţi sau de vapori, geometria talerelor coloanei sau timpul spaţial cu valori diferite pe talere. De asemenea se pot introduce alte forme ale relaţiei de echilibru lichid — vapori sau ale vitezelor de reacţie.

Pe baza avantajelor şi rezultatelor menţionate, se poate considera posibil calculul reactorului cu distilarea produsului intermediar pentru reacţii paralel-consecutive, utilizînd modelul matematic prezentat. Calculul poate avea ca date impuse fie compoziţia vaporilor finali, fie concentraţia maximă admisibilă de componenţi în soluţia finală. Se poate de asemenea, obţine optimizarea unui reactor-coloană existent, relativ la raportul: debit de vapori, debit de soluţie de reactanţi sau la compoziţia vaporilor finali, pentru un randament prescris al procesului.

Notaţii

a' — arie interfacială lichid-vapori, cm^{-1}
A_c — arie transversală a talerului, cm^2
C — concentraţia fazei lichide, $moli/cm^3$
D — diametrul talerului, cm
D_L — coeficient de difuziune în lichid, cm^2/s
d_{vS} — diametru mediu de suprafaţă-volum al bulei, cm
E — energia de activare, cal·/mol
g — acceleraţia gravităţii cm/s^2
H — constantă Henry, $at \cdot cm^3/mol$.
k_i — constanta vitezei de reacţie, s^{-1}
k_{0i} — factor preexponenţial în expresia (22), $s^{-1}\left(\frac{mol}{cm^3}\right)^{1-n}$
k_L — coeficient de transfer în faza lichidă, cm/s
K_g — coeficient general de transfer, $mol/cm^2 \cdot s \cdot at$.
L — înălţimea maximă de barbotare, cm
n_R — expresie definită de relaţia (8)
n — ordin de reacţie în relaţiile (19) şi (21)
N — numărul de bule pe unitate de volum, cm^{-3}
Q — căldură transmisă în unitate de timp, kcal/s
q — debit, g/s
P — presiunea totală, at.
r — viteza de reacţie, $mol/cm^3 \cdot s$
R — constanta gazelor, $\frac{cm^3 \cdot at}{mol \cdot K}$
T — temperatura absolută, K
u — viteza raportată la suprafaţa transversală, cm/s
V_b — volumul bulei de vapori, cm^3
V_L — volumul de lichid pe un taler, cm^3
v_b — viteza ascensională a bulei, cm/s
x — conversia, definită în relaţia (20)
y — fracţia molară în faza de vapori
z — cotă pe verticală în lichid, cm
ε — fracţia de vapori în lichid
γ — tensiunea interfacială lichid—vapori, g/s^2
ρ — densitate, g/cm^3
υ — viscozitate cinematică, cm^2/s
τ — timp spaţial pentru reactorul cu amestecare perfectă, s.

Indici

L — lichid
V — vapori
i — component din lichid sau vapori
j — numărul talerului
o — iniţial

Bibliografie

1. Niculescu, G., şi Bucur, C.: Rev. Chim. **27**, nr. 12, 1976, p. 1052.
2. Levenspiel, O., „Tehnica reacţiilor în ingineria chimică". Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
3. Bortolini, O. şi Guarnise, G. B., Ing. Chem. Ital. **5**, N. 6 Iunie 1969, p. 89.
4. Schafflein, D. A. şi Russel, A., I.E. Ch., **60**, nr. 5, 1968, p. 13
5. Akita, K., Yoshida, F., I.E. Ch. Proc. Dess. Develop. **13**, nr. 1, 1974, p. 84.
6. Akita, K. şi Yoshida, F., I.E. Ch. Proc. Dess. Develop. **12**, nr. 1, 1973, p. 74.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A COPOLIMERULUI ALTERNANT ACETAT DE VINIL-ANHIDRIDĂ MALEICĂ

BREVET R.S.R. Nr. 62698

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea copolimerului alternant acetat de vinil-anhidridă maleică în prezenţă de radicali liberi.

Copolimerii alternanţi ai acetatului de vinil cu anhidridă sînt solubili în apă (polielectroliţi) şi se folosesc în special în industria textilă, la impregnări, apretări (înlocuitor al amidonului), adezivi etc.

Procedeul prezentat constă în adăugarea în mai multe raţii sau continuă a acetatului de vinil la soluţia de anhidridă maleică. Reacţia are loc în mediu eterogen, la temperatura de 60 — 120°C, de preferinţă 70 — 100°C.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— obţinerea unui copolimer perfect alternant (1:1) cu masă moleculară crescută;

— obţinerea unui copolimer pur lipsit de homopolimerul acetatului de vinil;

— obţinerea unui copolimer necolorat (pulbere albă);

— reacţia de copolimerizare este uşor de controlat din punct de vedere termic.

Dosar nr. 78 674
Data înregistrării: 05.05.1974
Data publicării: 25.11.1977
Int. C.l²: C 08 F 22/06
C 08 F 22/14
Titular: Combinatul petrochimic, Brazi.

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA DERIVAŢILOR 2-MERCAPTO-4, 6-BIS-ALCHILAMINO-S-TRIAZINEI

BREVET R.S.R. Nr. 62605

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea 2-mercapto-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor, substituite în minimum o grupă amino, cu cel puţin un radical organic, pornindu-se de la halogen-derivaţii corespunzători.

Procedeul pentru fabricarea 2-mercapto-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor constă în mercaptarea 2-clor-4,6-bis-alchilamino-s-triazinelor în prezenţa unui emulgator. Reacţia are loc în mediu apos, la cald. Mercaptarea se realizează cu un amestec de sulf şi hidroxid de sodiu, prin fierbere la reflux şi este urmată de filtrare, eterificare, spălare şi uscare.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că se prepară agentul de mercaptare, sulfura de sodiu, chiar în reactor, eliminîndu-se faza de dizolvare şi pregătire a acestuia. De asemenea se scurtează durata procesului tehnologic.

Dosar nr. 73 301
Data înregistrării: 25.12.1972
Data publicării: 22.11.1977
Int. Cl.²: C 07 D 249/00
Titular: Combinatul petrochimic, Piteşti.

ROMANIȚA DOBRE

Săruri de amoniu utilizate ca inhibitori volatili de coroziune

D.C. 620.197.6

The main synthesis methods for the most important inorganic amine salts used as volatile corrosion inhibitors are presented. The salts whose synthesis is presented are: the carbonates, the nitrites, the chromates, the phosphates and the molybdates. The final part of the paper contains an orientative cost price calculus for two of the volatile corrosion inhibitors used on a world-wide scale, namely the cyclohexylamine and the dicyclohexylamine azotite.

Sărurile de amine se utilizează în diverse domenii, printre care și ca inhibitori volatili de coroziune. Sărurile utilizate ca inhibitori volatili de coroziune fac parte, în general, din categoria compușilor cu un radical acid de tip anorganic și pot fi carbonați, cromați, azotiți, fosfați și molibdați de amoniu [1, 2].

Lucrarea își propune să treacă în revistă principalele metode de sinteză a sărurilor de amine și să facă o comparație economică între diferitele metode de obținere pentru o anumită sare, atunci cînd este posibil acest lucru.

1. Sinteza carbonaților de amine

Dintre carbonații de amine existenți, numai carbonatul de ciclohexilamină este utilizat ca inhibitor volatil de coroziune. Sinteza lui se realizează printr-o singură metodă, respectiv barbotarea bioxidului de carbon în amină pură sau dizolvată într-un solvent adecvat [3—5]. Dintre solvenții indicați să se folosească se pot cita: tetraclorura de carbon, eterul și cloroformul sau orice alți solvenți care trebuie astfel aleși încît să nu solubilizeze sau să nu modifice structura carbonatului ales. Chimismul reacției este indicat prin ecuația:

$$2C_6H_{11}NH_2 + CO_2 \rightarrow C_6H_{11}—NH_2CH_2N—C_6H_{11}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\ \ O$$

Carbonatarea se poate realiza chiar în prezența bioxidului de carbon atmosferic și ea este însoțită de mari degajări de căldură. Din acest motiv, pentru a se obține randamente maxime este indicat să se răcească puternic vasul de reacție cu atît mai mult cu cît carbonatul respectiv este un produs termolabil.

2. Sinteza cromaților de amine

Cromații organici au fost utilizați ca inhibitori volatili de coroziune pentru prima dată în Cehoslovacia [6]. Sînt săruri aminice complexe cu formula generală [7]:

$$\left[\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1—NH \\ | \\ R_3 \end{array}\right] H_{2-n}MeO_4$$

în care R_1, R_2, R_3, sînt radicali identici sau diferiți, dar care pot fi și atomi de hidrogen, iar *Me* înseamnă metalul crom de valență 6.

Ecuațiile generale de obținere sînt descrise în brevetul [8] și se pot reda în felul următor:

$$R_1R_2R_3N + H_2MeO_4 \rightarrow \left[\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ R_1—NH \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}\right]^{+}_{2} HMeO_4$$

$$2R_1R_2R_3N + H_2MeO_4 \rightarrow \left[\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1—NH \\ | \\ R_3 \end{array}\right]^{+}_{2} MeO_4^{-2}$$

Acidul cromic necesar reacției se realizează prin amestecarea trioxidului de crom cu apă, obținîndu-se o soluție de concentrație 20—40%. Cromații pot fi utilizați prin adăugarea acidului cromic peste amină sau prin adăugarea simultană a apei, a aminei și a trioxidului de crom. Dacă cromatul obținut este solid, atunci el se poate separa prin filtrare, iar dacă sarea este lichidă atunci separarea se face prin extracție cu un solvent adecvat sau prin decantare.

Diferiți autori studiază posibilitatea sintezei cromatului de ciclo și diciclohexilamină [9—11]. Obținerea cromaților se poate realiza conform următoarei scheme de reacții:

$$K_2Cr_2O_7 + 2C_6H_{11}NH_2 + H_2O \rightarrow (C_6H_{11}NH_2)_2H_2CrO_4 + K_2CrO_4$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 4C_6H_{11}NH_2 + 3H_2O \rightarrow 2(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4 + 2NH_4OH$$

$$CrO_3 + 2C_6H_{11}NH_2 + H_2O \rightarrow (C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4$$

Literatura de specialitate indică utilizarea drept inhibitor volatil numai a cromatului de ciclohexilamină, care se obține prin adăugarea ciclohexilaminei sau a diciclohexilaminei la o soluție apoasă de bicromat de sodiu și amoniu sau la o soluție de trioxid de crom. Reacția fiind deosebit de exotermă, este necesară o răcire puternică.

3. Sinteza azotiților de amine

Sinteza azotiților de alchilamine se poate realiza printr-o reacție între alchilamine și azotiții anorganici, săruri de amine, respectiv clorhidrați și sulfați, tratate cu azotit de sodiu, de argint sau de bariu, fie direct, în urma reacției dintre amine cu vapori nitroși, toate reacțiile avînd loc în mediu apos.

Dintre azotiții de amine utilizați ca inhibitori volatili de coroziune literatura indică azotitul de ciclo și

diciclohexilamină. În cele ce urmează se vor prezenta principalele metode de sinteză a azotitului de diciclohexilamină, unul dintre cei mai eficienți inhibitori volatili de coroziune.

Nitritul de diciclohexilamină se poate prepara în prezența bioxidului de carbon solid [12] după următoarea schemă de reacție:

$$2(C_6H_{11})_2NH + CO_2 + H_2O + NaNO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(C_6H_{11})\,NH \cdot HNO_2 + Na_2CO_3$$

Diciclohexilamina în prezență de azotit de sodiu în mediu apos sau de alcool și în prezență de bioxid de carbon formează bicarbonatul de diciclohexilamină în primă fază, iar azotitul de diciclohexilamină precipită din această soluție cu un exces de azotit de sodiu. Puritatea produsului este de 99% chiar dacă se lucrează cu un produs inițial impurificat [13], iar formarea nitrozaminelor este împiedicată de prezența în sistem a alcoolului.

Se poate utiliza ca treaptă intermediară, în vederea preparării azotitului de diciclohexilamină, o sare ușor solubilă în apă, care reacționează ușor cu azotitul anorganic, respectiv sulfatul de diciclohexilamină [14, 15], metodă care duce la randamente de peste 70% în produsul considerat [16].

Azotitul poate fi preparat și direct din diciclohexilamină și o soluție apoasă de azotit de amoniu cu un randament destul de ridicat și la o temperatură cuprinsă între 0 și 8°C [17]. Azotitul de amoniu se prepară direct din azotit de sodiu și carbonat acid de amoniu într-un reactor rotativ pelicular, cînd se obține un randament de reacție de 80—90% cu condiția recirculării materiei prime și a uscării în vid a produsului [18].

Un grup de cercetători [19] indică prepararea azotitului de diciclohexilamină conform fluxului de operații prezentat în figura 1. Instalația aferentă acestui proces tehnologic este prezentată în figura 2.

Reacția care stă la baza procedeului propus este posibilă deoarece aminele alifatice sînt baze mult mai puternice decît radicalul amoniu, radicalul alchil fiind mai electronegativ decît hidrogenul. Avantajul metodei constă în faptul că singurul produs secundar care rezultă este amoniacul gazos care nu impurifică masa de reacție. O oarecare dificultate în aplicarea metodei rezidă din faptul că singurul produs secundar care rezultă este amoniacul gazos care nu impurifică masa de reacție. O oarecare dificultate în aplicarea metodei rezidă din faptul că azotitul de amoniu se

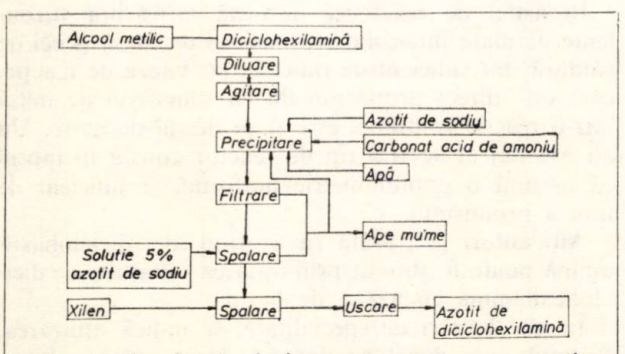


Fig. 1. Fluxul tehnologic pentru prepararea azotitului de diciclohexilamină utilizînd drept materii prime diciclohexilamina și azotitul de amoniu [9].

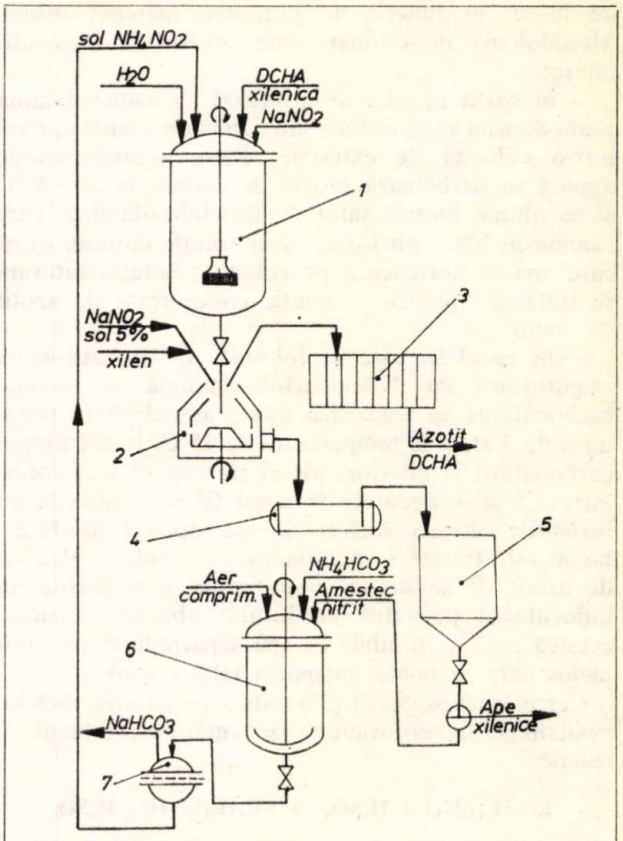


Fig. 2. Instalație pentru prepararea azotitului de diciclohexilamină [9]:

1 — vas de precipitare; *2* — centrifugă; *3* — uscător vid; *4* — vas colector; *5* — vas de precipitare; *6* — vas de dizolvare; *7* — filtru centrifugă.

descompune repede chiar și în soluție și, deci, depozitarea lui este imposibil de realizat. El se prepară separat din azotit de sodiu și carbonat acid de amoniu, rezultînd carbonat acid de sodiu sub formă de precipitat și azotatul de amoniu, care rămîne în soluție. Înlăturarea precipitatului de carbonat acid de sodiu constituie o problemă dificilă și din acest motiv trebuie să existe o dozare judicioasă a raporturilor de concentrație a materiei prime.

O altă cale eficientă de preparare a azotitului de diciclohexilamină pleacă de la clorhidratul de diciclohexilamină preparat din diciclohexilamină și acid clorhidric la un *p*H cuprins între 4 și 8 cînd se asigură precipitarea clorhidratului [20]. Clorhidratul se spală, se filtrează și se tratează cu un amestec de azotat de argint și azotit de sodiu, care după un timp de reacție de 12 ore duce la azotitul de diciclohexilamină cu un randament aproape teoretic.

O metodă de sinteză deosebită este prezentată în literatura de specialitate japoneză [21]. În principiu, tehnologia constă din tratarea diciclohexilaminei în soluție apoasă cu acid formic, obținîndu-se într-o primă etapă formiatul de diciclohexilamină în soluție peste care se adaugă o soluție de azotit de sodiu la o temperatură de 20—25°C, în final obținîndu-se azotitul de diciclohexilamină.

P e t r i k [22] prepară azotit de diciclohexilamină folosind drept compus intermediar bicarbonatul, care apoi este trecut în substanța care interesează cu un exces de azotit de sodiu. Brevetul indică două căi

de lucru, în funcție de puritatea materiei prime. Metodologia de obținere este prezentată în continuare:

— în cazul în care se utilizează diciclohexilamină pură, aceasta se introduce sub formă de soluție apoasă într-o coloană de extracție. Peste această soluție apoasă se barbotează bioxid de carbon la 25—30°C și se obține bicarbonatul de diciclohexilamină, care rămîne în blaz sub forma unei soluții saturate după care apa se antrenează pe coloană. Soluția saturată se tratează apoi cu o soluție concentrată de azotit de sodiu;

— în cazul în care se folosește diciclohexilamină impurificată cu N-fenilciclohexilamină și anilină, carbonatarea se realizează într-o autoclavă la presiunea de 3 at. și la temperatura de 35°C. În tot timpul carbonatării și ulterior, *p*H-ul trebuie să fie cuprins între 8,5 și 9, deoarece în acest fel este împiedicată formarea nitrozaminelor. Soluția apoasă de bicarbonat este tratată în continuare cu o soluție alcalină de azotit de sodiu, iar impuritățile preexistente nu influențează puritatea produsului obținut, deoarece acestea nu sînt solubile în apă separîndu-se un strat uleios care se poate îndepărta relativ ușor.

Cercetătorii sovietici [23] indică prepararea diciclohexilaminei în conformitate cu următoarea schemă de reacție:

$$2(C_6H_{11})_2NH + H_2SO_4 \rightarrow [(C_6H_{11})_2NH]_2 \cdot H_2SO_4$$

$$[(C_6H_{11})_2NH]_2 \cdot H_2SO_4 + NaNO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2(C_6H_{11})_2NH \cdot HNO_2 + Na_2SO_4$$

Fluxul tehnologic și instalația utilizată pentru realizarea procesului tehnologic descris sînt prezentate în figurile 3 și 4.

Acidul sulfuric se diluează într-un amestecător pînă la o concentrație de 3,5% după care se adaugă diciclohexilamină sub agitare, care este lăsată să reacționeze 15—20 min. În tot acest timp se efectuează determinări de *p*H al soluției, valori care trebuie să fie în jurul punctului neutru. După sedimentarea în amestecător, soluția apoasă de sulfat de amină se adaugă treptat în reactorul 1, unde s-a introdus în prealabil soluția de azotit de sodiu și din care precipită azotitul de diciclohexilamină, care se separă prin centrifugare.

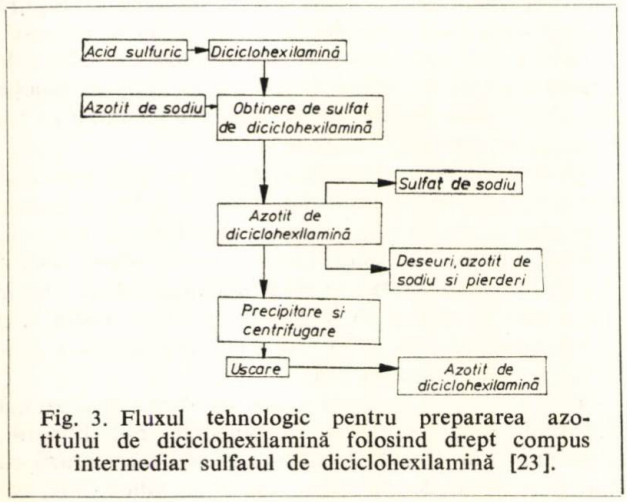


Fig. 3. Fluxul tehnologic pentru prepararea azotitului de diciclohexilamină folosind drept compus intermediar sulfatul de diciclohexilamină [23].

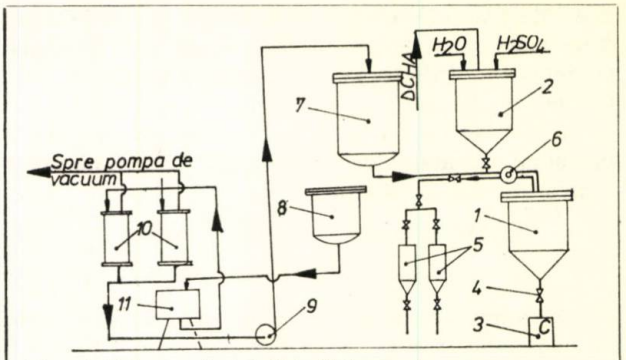


Fig. 4. Schema instalației-pilot pentru prepararea azotitului de diciclohexilamină utilizînd drept compus intermediar sulfatul de diciclohexilamină [23]:
1 — reactor; *2* — amestecător; *3* — centrifugă; *4* — robinet; *5* — decantor; *6* — vizor; *7* — rezervor de soluție de azotit de sodiu filtrată; 8 — rezervor de soluție de azotit de sodiu brut; *9* — pompă cu roți dințate; *10* — capcane pentru sistemul de vacuum; *11* — filtru-nucă.

O altă metodă industrială aplicată pe scară largă la sinteza azotitului de diciclohexilamină este prezentată de cercetători americani [24]. Metoda generală de preparare pornește de la diferite săruri anorganice ale diciclohexilaminei care dau reacții de dublu schimb cu azotații. Aceste metode se împart în două categorii în funcție de tehnica de lucru preconizată:

— azotitul de diciclohexilamină rămîne în soluție, iar cationul azotitului anorganic părăsește sistemul împreună cu anionul acidului anorganic folosit inițial [25].

— solubilitatea scăzută a azotitului de diciclohexilamină crează asemenea condiții de lucru încît cationul azotitului să formeze cu anionul acidului o sare care să rămînă în soluție, iar azotitul de diciclohexilamină să precipite [26].

Ambele tipuri de procedee sînt discontinui și prezintă o serie de dezavantaje:

— consum ridicat de energie calorică și respectiv de agenți de răcire;

— posibilitatea obținerii sub formă de produs secundar a N-nitrozaminelor în cazul în care condițiile de lucru nu sînt riguros respectate.

Obținerea azotitului de diciclohexilamină este în fond o reacție care se realizează în fază eterogenă, iar timpul de reacție depinde în mare măsură de intensitatea vitezei de agitare. Din acest motiv s-a propus realizarea reacției într-un reactor rotativ prezentat în figura 5.

În astfel de reactoare datorită mișcărilor turbulente de mare intensitate, transferul de masă și cel de căldură sînt suficient de ridicate, iar viteza de reacție, care este direct proporțională cu transferul de masă într-o reacție continuă, este și ea destul de mare. Un alt avantaj al acestui tip de reactor constă în faptul că asigură o granulometrie uniformă și suficient de fină a produsului.

Alți autori [27] arată că azotitul de diciclohexilamină poate fi obținut prin tratarea sulfatului de diciclohexilamină cu azotit de bariu.

În alte lucrări de specialitate, se indică utilizarea, fosfatului de diciclohexilamină drept compus intermediar în vederea obținerii azotitului de diciclohexilamină. Fosfatul de diciclohexilamină se obține din

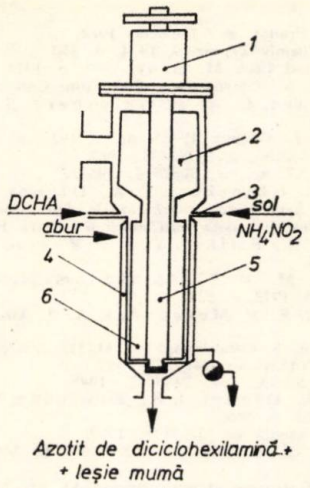


Fig. 5. Reactor rotativ pelicular pentru prepararea azotitului de diciclohexilamină [24]:

1 — lagăr susţinător; *2* — separator de picături; *3* — ştuţuri de alimentare; *4* — manta de încălzire; *5* — ax agitator; *6* — palete agitator.

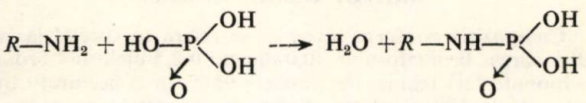
diciclohexilamină şi acid fosforic în mediu de tricloretilenă sau alcool butilic.

Sinteza azotiţilor de amine este relativ mult discutată în literatura de specialitate dar nu se indică metode speciale pentru obţinerea azotiţilor de amine ciclice, alifatice care în mare parte sînt utilizaţi ca inhibitori de coroziune.

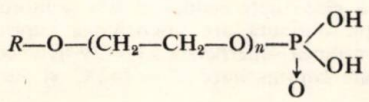
4. Sinteza fosfaţilor de amine

Produşii care conţin fosfor în moleculă şi pot fi folosiţi ca inhibitori volatili [28—32] se pot grupa în mai multe categorii, şi anume:

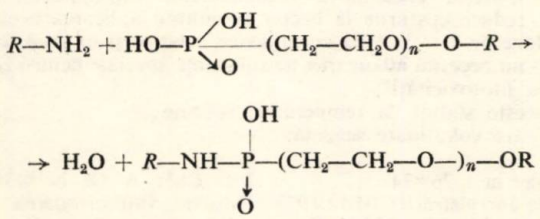
— derivaţi ai acidului amidofosforic rezultaţi dintr-o amină şi un ester al acidului fosforic [33] obţinuţi conform reacţiei:



sau cu esteri ai acidului fosforic de tipul:

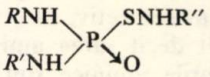


care dau reacţii de tipul:

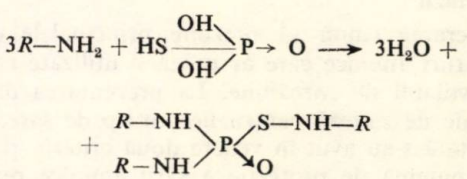


în care R este un radical alchil de tipul C_9—C_{12}, iar n este un coeficient cuprins între 30 şi 50;

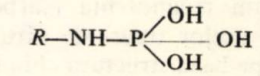
— derivaţi ai acidului tiofosforic [34] de tipul:



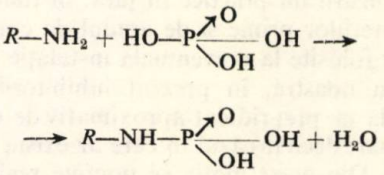
rezultaţi în urma reacţiei dintre un alcool şi acidul tiofosforic conform schemei de reacţie:



— derivaţi ai acidului fosforic [35] de tipul:

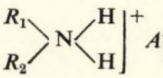


obţinuţi în urma reacţiei:



în care R este un radical alchil lung şi cu un conţinut mare de grupe marginale acide care asigură solubilitatea în apă;

— derivaţi ai acidului fosforic [36] de tipul:



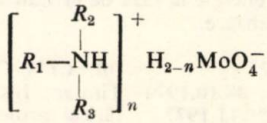
în care R_1 este un rest de ciclohexilamină, R_2 reprezintă hidrogen sau orice rest alchil cu cel puţin 6 atomi de carbon în moleculă iar A — anionul acidului meta, orto sau pirofosforic.

Reacţia de preparare a compuşilor cu fosfor în olmeculă constă în tratarea soluţiei apoase de amină cu unul dintre tipurile de acizi fosforici ai căror derivaţi urmează să se obţină.

5. Sinteza molibdaţilor de amine

Molibdenul hexavalent formează un număr mare de combinaţii complexe, în special derivate de la acizii de tipul: H_2MoO_4, $H_2MoO_4 \cdot H_2O$, $H_2Mo_2O_7$.

Sărurile aminice complexe derivate ale acidului molibdenic de tipul $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ au formula generală [37]:



Molibdaţii se obţin în urma reacţiei dintre acidul molibdenic şi o alchilamină cu formula generală $R_1R_2R_3N$, în care radicalii conţin 11—12 atomi de

carbon. Reacția se realizează prin punerea în contact a aminei cu apa și oxidul respectiv, după care se adaugă un solvent respectiv, care are punctul de fierbere mai coborît decît sarea aminei care trebuie să fie extrasă. Sărurile aminice sînt solide sau lichide cu o densitate care este direct proporțională cu gradul de ramificare al grupelor alchilice conținute înmoleculă.

Concluzii

Lucrarea caută să prezinte principalele categorii de săruri aminice care ar putea fi utilizate ca inhibitori volatili de coroziune. La prezentarea diferitelor metode de sinteză pentru fiecare tip de sare aminică discutată s-au avut în vedere două criterii, și anume:

— puterea de protecție a sării aminice respective, în acest sens fiind trecute în revistă metodele de obținere a sărurilor aminice a căror putere de protecție este unanim recunoscută (carbonați, cromați și azotiți) sau a acelor tipuri de săruri pentru care literatura indică pe baza structurii chimice o eventuală putere de protecție (fosfați și molibdați);

— economicitatea procedeului propus și posibilitatea realizării lui practice în țară, în funcție de existența materiilor prime și de gradul de complexitate a utilajelor folosite la o eventuală instalație de acest fel.

În țara noastră, în prezent inhibitorii volatili se importă la un preț ridicat aproximativ de circa 3,5—7 ori mai mare decît în cazul în care ar exista o producție indigenă. Din acest motiv se impune realizarea unor astfel de substanțe în instalații micropilot adaptabile pentru diversele tehnologii, fapt care ar aduce importante economii valutare.

Bibliografie

1. * * * Brevet Franța, nr. 1369898, 1964.
2. Pollo, I. Chemik **27**, nr. 9, 1974, p. 330.
3. * * * Farbe und Lack **81**, nr. 11, 1975, p. 1024.
4. Rhodes, C. A. Corrosion et Prevention Controle **4**, 1957, p. 37.
5. Nesmeianova, C. A. și Ghinsberg, S. A. Khim. Prom. **3**, 1955, p. 26.
6. Zawadski, J. Ckemik **1**, 25, nr. 1, 1972, p. 20.
7. * * * Brevet S.U.A., nr. 3282838, 1967.
8. * * * Brevet S.U.A., nr. 3087966, 1963.
9. Levin, S. Z., Ghinsberg, S. A., Dinner, I. S. și Kucinsky, V. N. Symposium Internationale della Corosione di Ferrara-Comptes Rendus Universita degli Studii di Ferrara, Ferrara 1966, p. 765.
10. Riabov, A. K., Smikin, Y. T. și Zosim, Z. L. Him. Prom. **1**, 1970, p. 18.
11. Orlowska, M. și Szklarska-Smialovska, Z. Zasch. Metal **8**, nr. 5, 1972, p. 523.
12. Alexander, E. și Mesegadas, A. J. Am. Soc. **70**, 1948, p. 1315.
13. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă nr. 113518, 1965.
14. * * * Brevet S.U.A., nr. 2419327, 1947.
15. * * * Brevet S.U.A., nr. 2449962, 1948.
16. Levin, S. Z., Dinner, I. S., Kucinsky, V. N. Chem. Ind. (Moscova) 1962, p. 566.
17. * * * Brevet Anglia nr. 2767178, 1952.
18. Ujhidy, A., Babos, B., și Farady, L. Magy Chem. Lapja, 1960, p. 368.
19. Erdös, E. Corrosion et anticorrosion **13**, nr. 2, 1965, p. 72.
20. * * * Brevet S.U.A. nr. 3571016, 1950.
21. * * * Brevet Japonia, nr. 8579, 1961.
22. * * * Brevet S.U.A., nr. 2943909, 1960.
23. Levin, S. Z., Dinner, I. S. și Kucinsky, V. N. Him. Prom. **8**, 1962, p. 572.
24. * * * Brevet S.U.A. nr. 2837432, 1958.
25. Goanță, D., Hodea, O. și Varga, I. Hîrtie și celuloză **13**, nr. 10, 1964, p. 32.
26. * * * Brevet S.U.A., nr. 2321517, 1949.
27. Mockel, P. și Stark, J. Chem. Tehn. **5**, 1959, p. 263.
28. * * * Mater Prot. Performance 11, nr. 6, 1972, p. 39.
29. * * * Brevet S.U.A., nr. 3654170, 1972.
30. * * * Brevet S.U.A., nr. 3661785, 1972.
31. * * * Brevet S.U.A., nr. 3733270, 1973.
32. Menges, G., și Stoll, F. Farbe und Lack **81**, nr. 3, 1975, p. 204.
33. * * * Brevet Franța, nr. 1426694, 1966.
34. * * * Brevet Franța, nr. 1351395, 1965.
35. Kuhu, M., Deutsche Farben Zeitschrift *25*, nr. 6—8, 1971, p. 357.
36. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 1142673, 1963.
37. Ripan, R., Chimia metalelor, Ed. didactică și pedagogică, București, cap. **2**, 1969.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A MORDENITULUI SINTETIC CRISTALIN

BREVET R.S.R. Nr. 62707

Invenția se referă la un procedeu de obținere a mordenitului sintetic cristalin, prin tratarea sub presiune a turtei umede de aluminosilicat de sodiu amorf.

Conform invenției, precipitatul de aluminosilicat de sodiu cu o umiditate de 75 — 80% se aduce în suspensie cu apă, după care se supune cristalizării timp de 4 ore la temperatura de 215 — 265°C și presiune 20 — 25 at.

Mordenitul posedă o structură foarte stabilă din punct de vedere termic putînd fi supus la tratamente termice pînă la 800°C, de asemenea, el rezistă la acizi și poate fi astfel shimbat în zeolit acid avînd proprietăți catalitice.

Procedeul prezintă avantajele:

— folosind turtă umedă de aluminosilicat de sodiu amorf, timpul de cristalizare se reduce cu circa 45% față de timpul de cristalizare în cazul folosirii aluminosilicatului de sodiu pulbere uscată.

— economii de energie la faza de cristalizare prin scurtarea timpului de cristalizare.

Dosar nr.: 80 147
Data înregistrării: 08.10.1974
Data publicării: 26.11.1977

Int. Cl.²: C 01 B 33/28
Titular: Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrocchimice, Ploiești.

COMPOZIȚIE INSECTICIDĂ TIONOFOSFORICĂ CU VOLUM ULTRAREDUS

BREVET R.S.R. Nr. 62936

Compoziția conform invenției se referă în special la condiționarea bromofosului (0,0-dimetil-0-2,5-dicloro-4-bromfeniltionofosfat) tehnic de puritate 95%, în concentrații între 40 — 45 la 100 g soluție. Solvenții utilizați în proporție de 35 — 40% toluen sau xilen și 20% ulei mineral, au o volatilitate suficient de mică pentru a realiza o bună acoperire pe plantă, au o vîscozitate redusă și sînt nefitotoxici.

Compoziția obținută are viscozitatea cuprinsă între 1,9 și 2,9 cP, tensiunea superficială 33 — 39 dyne/cm, punctul de inflamabilitate cuprins între 82 — 142°C și nu cristalizează sub 0°C.

Avantajele acestei compoziții cu volum ultra redus (VUR) sînt următoarele:

— sporește eficacitatea tratamentelor fitosanitare ;

— reduce costurile la hectar permițînd aplicarea acestora în doze de 2 — 3 l/ha cu mijloace aviatice și în timp scurt;

— nu necesită adăugarea de substanțe speciale pentru reducerea fitotoxicității;

— este stabilă la temperaturi scăzute;

— are volatilitate scăzută.

Dosar nr.: 76 874
Data înregistrării: 04.12.1973
Data publicării: 26.11.1977

Int. Cl.²: A 01 N 9/36
Titular: Întreprinderea chimică „Sinteza", Oradea.

* * *

MIHAI V. POPA

Metodă electrochimică pentru studiul coroziunii fisurante sub tensiune

C. 620. 193.7

An electrochemical method for studying the stress corrosion cracking worked out by Suzuki is described. The theoretical principle of the method is presented as well as its development as concerns the influence of polarization on the fracturing time. The method has been illustrated on four types of low-alloyed carbon steel with high mechanical resistance.

Metoda convenţională de determinare a timpului de fracturare, folosită în mod curent la studiul susceptibilităţii la coroziune fisurantă sub tensiune a metalelor şi aliajelor în diverse medii corosive, necesită de multe ori un timp îndelungat pentru a evalua rezistenţa la această formă de coroziune a materialelor metalice studiate. Aceasta constituie un mare dezavantaj în progresul cercetării, în special în stadiul recent de dezvoltare a aliajelor cu un înalt grad de rezistenţă mecanică. Întrucît această metodă furnizează puţine informaţii cu privire la factorii de mediu care influenţează coroziunea fisurantă sub tensiune a materialelor metalice, acest fapt indică necesitatea găsirii unor metode mai rapide de încercare a metalelor la coroziune fisurantă sub tensiune, care să determine gradul de susceptibilitate al acestora la această formă de coroziune.

Multe dintre studiile electrochimice au fost efectuate spre a evalua atît valoarea timpului de fracturare, redat şi de metoda convenţională, cît şi valoarea potenţialului la care are loc fracturarea metalică. Aceste studii bazate pe metoda potenţiostatică [1], galvanostatică [2] sau pe metoda trasării curbelor potenţial-timp [3—5] nu s-au ocupat de studiul comportării anodice independent de cel al comportării catodice a materialului metalic supus coroziunii fisurante sub tensiune.

Ţinînd seamă de faptul că, coroziunea fisurantă sub tensiune este o formă de coroziune localizată, Suzuki şi colaboratorii [6, 7] au folosit o metodă electrochimică care constă în faptul că curentul de dizolvare care însoţeşte această coroziune poate fi măsurat prin legarea într-un montaj potenţiostatic a unui microelectrod tensionat cu un macroelectrod netensionat. Astfel, din curbele curent de dizolvare — timp s-a putut face o distincţie clară între timpul de iniţiere (t_i) şi cel de propagare a fisurilor (t_p) şi, evident, şi cel de fracturare a metalului ($t_f = t_i + t_p$), putîndu-se determina, de asemenea, valorile potenţialelor la care are loc iniţierea ($E_{cr,\,i}$) şi propagarea fisurilor ($E_{cr,\,p}$), din curbele potenţial — timp, obţinute printr-un montaj potenţiometric. De menţionat că atît microelectrodul, cît şi macroelectrodul, în aceste determinări, sînt confecţionaţi din materialul metalic de studiat (macroelectrodul funcţionînd ca electrod de referinţă).

Deoarece metoda electrochimică elaborată de Suzuki şi colaboratorii, a fost folosită în această lucrare şi la studiul influenţei pe care o are polarizarea catodică sau anodică asupra procesului de coroziune fisurantă sub tensiune a materialelor metalice, în continuare se va dezvolta principiul teoretic al metodei şi a aplicării ei la determinarea influenţei polarizării asupra timpului de fracturare a metalului.

Principiul teoretic al metodei electrochimice de studiu al coroziunii fisurante sub tensiune

Dacă se consideră un metal scufundat într-o soluţie oarecare, la interfaţa metal/soluţie vor avea loc reacţiile:

$$Me \dashrightarrow Me^{z+} + ze \qquad \text{(anodică)} \qquad (1)$$

$$H^+ + e \dashrightarrow 1/2\ H_2 \qquad \text{(catodică)} \qquad (2)$$

Reacţiile anodice şi cele catodice sînt caracterizate de un curent anodic (I_a) şi, respectiv, unul catodic (I_c), astfel ca în orice moment, în lipsa unui curent electric exterior, să se realizeze ecuaţia:

$$I_c + I_a = 0 \qquad (3)$$

Diferenţa de potenţial între metal şi soluţie pentru care $I_c + I_a = 0$ este potenţialul mixt g_M al metalului în soluţia respectivă.

Ţinînd seamă de activitatea ionilor metalici ($a_{Me^{z+}}$), potenţialul reversibil anodic ($g_{rev,\,a}$) poate fi exprimat sub forma unei ecuaţii de tip Nernst:

$$g_{rev,\,a} = g^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad (4)$$

similar, se poate scrie şi potenţialul reversibil catodic ($g_{rev,\,c}$). Rezultă că: $g_M > g_{rev,\,a}$ şi analog $g_M < g_{rev,\,c}$. Dar, atît I_c cît şi I_a depind de timp, pentru că în timp se modifică atît $a_{Me^{z+}}$ cît şi a_{H^+}, deci şi $g_{rev,\,a}$, $g_{rev,\,c}$, şi evident şi g_M. Deci, g_M, ca şi I_c şi I_a sînt funcţie de timp. Dar un electrod

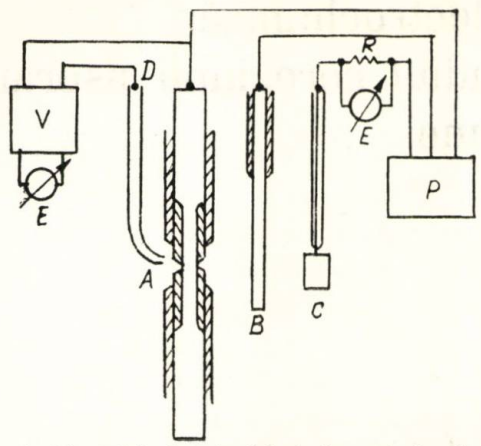


Fig. 1. Montajul electric folosit în metoda electrochimică:
A — microelectrod tensionat mecanic; *B* — macroelectrod netensionat; *C* — contraelectrod (Pt); *D* — electrod saturat de calomel (ESC); *R* — rezistență; *E* — înregistrator; *V* — voltmetru electronic *P* — potențiostat.

metalic nepolarizat, adică fără a se aplica curent din exterior, va evolua astfel încît în fiecare moment vom avea:

$$I_c(t) + I_a(t) = 0 \qquad (5)$$

pentru un $g_M(t)$.

Adică g_M va varia în timpul t după o lege oarecare, dar cu condiția ca curentul net total prin interfața metal/soluție să fie egal cu zero.

Dacă se presupune că același electrod metalic se introduce în aceeași soluție, dar sub tensiunea mecanică σ, în orice moment de timp t, vom avea pentru cei doi electrozi:

$$I_a(t) + I_c(t) = 0; \qquad g_M(t) \qquad (6)$$

$$I_a^*(t) + I_c^*(t) = 0; \qquad g_M^*(t) \qquad (7)$$

Ecuația (6) este pentru electrodul netensionat, iar ecuația (7) este pentru cel tensionat mecanic la valoarea σ. Deci, un electrod supus tensionării mecanice are o altă evoluție în timp a potențialului mixt, adică: $g_M^*(t) \neq g_M(t)$. Evident, are și alte evoluții în timp ale celor doi curenți totali parțiali:

$$I_a^*(t) \neq I_a(t); \qquad I_c^*(t) \neq I_c(t) \qquad (8)$$

Determinarea experimentală a lui $g_M(t)$ și $g_M^*(t)$ se face prin trasarea curbelor potențial — timp, într-un montaj electric simplu, cu un electrod de referință (calomel) și un voltmetru cu un înregistrator. În acest fel se pot obține curbele potențial — timp ale celor doi electrozi: cel tensionat și cel netensionat mecanic.

Cu ajutorul schemei potențiostatice folosite de Suzuki (fig. 1) se urmărește:

a. Condițiile să fie astfel încît densitatea de curent (i) prin macroelectrod (electrodul netensionat) să fie aproximativ egal cu zero. Aceasta se realizează dacă raportul suprafețelor (S): $S_{\text{macroelectrod}}/S_{\text{microelectrod}}$, adică $S_{\text{electrod netensionat}}/S_{\text{electrod tensionat}}$ este mare, pentru că:

$$i_{\text{macroelectrod}} = i_a(t) + i_c(t) \cong 0 \cong$$

$$\cong i_{\text{microelectrod}} \frac{S_{\text{microelectrod}}}{S_{\text{macroelectrod}}}$$

Deci, evoluția în timp a lui g_M (pentru macroelectrod) este identică cu cea care s-ar obține introducînd macroelectrodul în soluție și folosind un montaj electric pentru trasarea curbelor de potențial.

b. S-a văzut că, $g_M^*(t)$, potențialul microelectrodului, este diferit de $g_M(t)$ al macroelectrodului. Montajul electric din figura 1 urmărește să se realizeze (în mod forțat), cu ajutorul potențiostatului, în orice moment egalitatea:

$$g_M^*(t) + P(t) = g_M(t) \qquad (9)$$

unde $P(t)$ reprezintă polarizarea ce trebuie impusă la momentul t microelectrodului pentru a realiza egalitatea (9). Dar o polarizare $P(t)$ implică un curent net diferit de zero, $I(t)$, prin interfața microelectrod/soluție, care practic se închide în întregime prin contraelectrodul de platină. În cazul acestui studiu raportul $S_{\text{macroelectrod}}/S_{\text{microelectrod}}$ a fost de 847,80 mm²/9,42 mm², adică de 90:1 (forma și dimensiunea epruvetelor fiind redată în figura 2).

Pe înregistratorul de curent (fig. 1) se va înscrie, deci, curba $I(t)$, care realizează polarizarea $P(t)$ dată prin relația (9).

Trebuie precizat că, în metoda lui Suzuki, microelectrodul a fost menținut la un potențial de zero volți față de macroelectrod, cu ajutorul potențiostatului. Ca un rezultat, potențialul primului electrod (microelectrodul) a fost obligat să urmeze variația naturală a potențialului celui de-al doilea electrod (macroelectrod), care a fost măsurat și înregistrat simultan față de electrodul saturat de calomel. Curentul de dizolvare a microelectrodului care însoțește propagarea fisurii a fost, de asemenea, măsurat prin potențiostat și înregistrat pe un înregistrator de curent.

Deci, polarizarea $P(t)$ din relația (9) în metoda Suzuki constituie de fapt diferența (în potențial) dintre curbele $g_M(t)$ și $g_M^*(t)$. Evident, pe înregistratorul de potențial se va înscrie curba:

$$g_M = g_M^*(t) + P(t) \qquad (10)$$

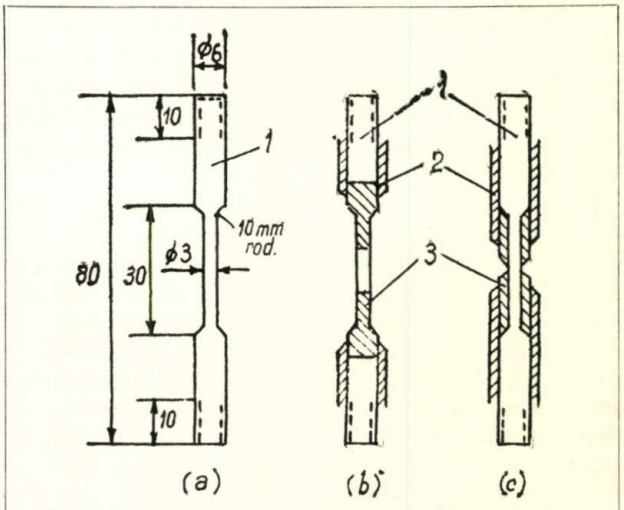


Fig. 2. Forma și dimensiunea epruvetelor metalice:
a — dimensiunea epruvetelor *b* — tip de epruvetă folosită în metoda convențională de determinare a timpului de fracturare și în metoda trasării curbelor potențial — timp; *c* — tip de epruvetă folosită în metoda electrochimică; *1* — epruvetă metalică; *2* — înveliș de teflon; *3* — înveliș epoxi.

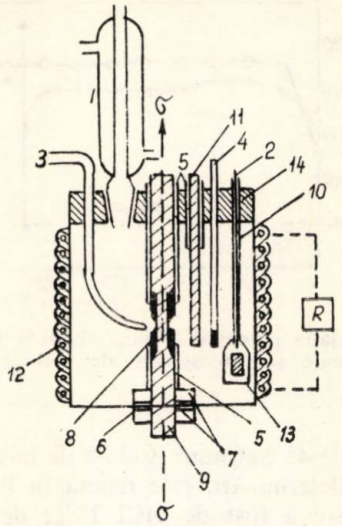


Fig. 3. Celula de lucru în încercările la sarcină constantă:

1 — coloană de răcire; *2* — electrod de Pt; *3* — capilar Haber-Luggin; *4* — termometru de control; *5* — înveliș de teflon; *6* — garnituri; *7* — piuliță de strîngere; *8* — înveliș epoxi; *9* — eprubetă; *10* — tub de sticlă; *11* — macroelectrod; *12* — rezistență de încălzire; *13* — frită; *R* — releu; *14* — dop de etanșare.

Variația lui $I(t)$, adică a curentului de dizolvare a microelectrodului (electrodul tensionat mecanic) care însoțește propagarea fisurii, este redată de înregistratorul de curent din figura 1. Variația $I(t)$ are un maxim în momentul fracturării electrodului. Deci, metoda de față a găsit un semnal adecvat — $I(t)$ —, care arată deosebirea între un electrod tensionat și unul netensionat mecanic, semnal care la rupere prezintă un maxim.

Inițierea fisurii începe atunci cînd valoarea curentului de dizolvare începe să crească. În procesul de propagare a fisurii, curentul crește continuu și cauzează în final fracturarea, care este înregistrată ca un maxim pe curba curent — timp.

Deci, această metodă, față de încercările clasice de coroziune fisurantă sub tensiune (curbe potențial — timp, sau metoda convențională de determinare a timpului de fracturare), poate face o distincție clară între procesul de inițiere și cel de propagare a fisurilor, obținînd valorile timpului de inițiere și, respectiv, propagare, cît și ale celui de fracturare din curbele curent — timp și, de asemenea, valorile în potențial corespunzătoare timpului respectiv ($E_{cr,i}$ și $E_{cr,p}$) din curbele potențial — timp. Valoarea potențialului la care curentul de dizolvare crește continuu definește potențialul critic de propagare a fisurilor. Această valoare arată dacă coroziunea fisurantă are loc, adică ea poate constitui o indicație dacă materialul metalic este sau nu susceptibil la această formă de coroziune. Astfel, cînd potențialul critic de propagare este mai electropozitiv decît potențialul mixt al probei netensionate, coroziunea fisurantă nu se produce. Invers, cînd valoarea potențialului mixt al probei netensionate într-un sistem dat este mai electropozitivă decît a potențialului critic de propagare a fisurilor, procesul de coroziune fisurantă sub tensiune va avea loc. Cînd diferența, în valoare absolută, dintre aceste două valori este mare, fisura se va propaga mai rapid, deci materialul metalic este mai susceptibil la coroziune fisurantă sub tensiune.

Observație:

— dacă microelectrodul nu ar fi tensionat mecanic și coroziunea ar fi uniformă, pe înregistratorul de curent ar trebui să apară o curbă aproximativ egală cu $I(t) = 0$, pentru că în acest caz $g^*_M(t) = g_M(t)$, adică $P(t) = 0$, ceea ce implică evident $I(t) = 0$;

— presupunîndu-se că:

$$g^*_M(t) < g_M(t)$$

cum este cazul curbelor obținute de Suzuki, adică curba $g^*_M(t)$ are valori mai electronegative decît $g_M(t)$, la timpi egali, atunci din relația (9) rezultă:

$$P(t) = g_M(t) - g^*_M(t) > 0 \qquad (11)$$

adică polarizarea impusă de potențiostat este anodică, ca urmare și curentul $I(t)$ care realizează această polarizare va fi anodic. Invers, dacă $g^*_M(t) > g_M(t)$, atunci $P(t)$ ca și $I(t)$ sînt catodice.

Dezvoltînd metoda lui Suzuki, să considerăm că: $g^*_M(t) < g_M(t)$ și că prin potențiostat se realizează o diferență de potențial constantă de $\pm\, a$(mV) (microelectrod față de macroelectrod). Atunci relația (9) devine:

$$g^*_M(t) + P(t) = g_M(t) \pm a \qquad (12)$$

Dacă se aplică $\pm\, a(mV)$, atunci polarizarea impusă $P'(t)$ va fi:

$$P'(t) > P(t), \quad \text{adică} \quad I'(t) > I(t).$$

Dacă $I(t)$ a fost anodic; $I'(t)$ va fi mai anodic și probabil fracturarea mai rapidă. Dacă $I(t)$ a fost catodic, atunci $I'(t)$ va fi mai slab catodic, deci în modul: $|I'(t)| < |I(t)|$, cînd fracturarea ar putea fi mai întîrziată.

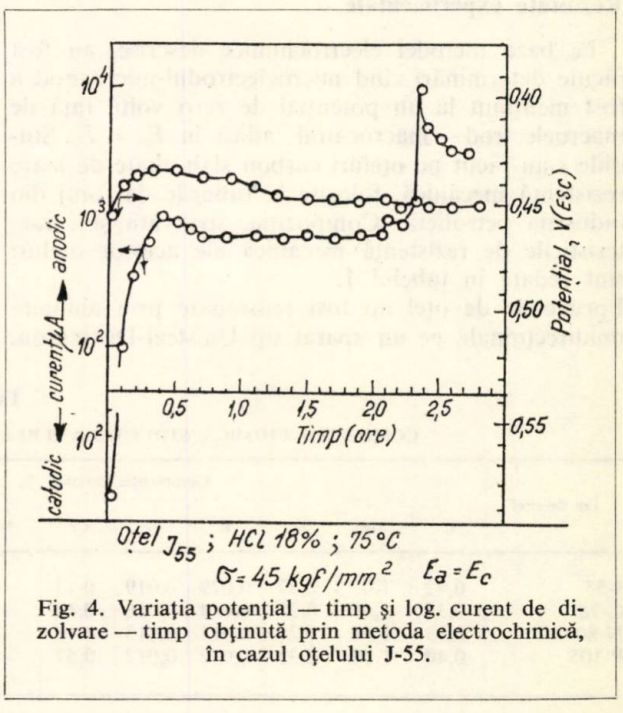


Fig. 4. Variația potențial — timp și log. curent de dizolvare — timp obținută prin metoda electrochimică, în cazul oțelului J-55.

Dacă se aplică —a (mV):
— dacă $P(t) > 0$, atunci $I(t) > 0$, în schimb $P'(t) < P(t)$ şi deci $I'(t) < I(t)$, adică fracturarea este mai întîrziată.
— dacă $P(t) < 0$ atunci $I(t) < 0$, iar $P'(t)$ rămîne mai mică ca $P(t)$, dar ambele fiind catodice, în modul: $|P'(t)| > |P(t)|$ şi analog $|I'(t)| > |I(t)|$, deci fracturarea este mai rapidă.

Pe baza celor redate, prin studiul influenţei polarizării anodice sau catodice asupra fracturării probelor metalice, deci din curbele polarizare — timp de fracturare, se poate face o selecţie a materialelor metalice sensibile anodic sau catodic la coroziunea fisurantă sub tensiune, adică a materialelor care se fracturează ca un rezultat al dizolvării anodice sub tensiune şi, respectiv, ca rezultat al fragilizării prin hidrogen.

Este de specificat că, metoda electrochimică elaborată de Suzuki ca o metodă accelerată de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune este o metodă accelerată numai cînd mediul corosiv (în cazul metodei Suzuki, mediul corosiv a fost $MgCl_2$ 42% la fierbere) este foarte agresiv din punctul de vedere al susceptibilităţii materialului metalic la coroziune fisurantă sub tensiune şi de asemenea cînd fracturarea metalică este rezultatul unui proces fie de dizolvare anodică, fie de fragilizare prin hidrogen, şi nu un rezultat al combinaţiei celor două procese. Acest din urmă caz, conform principiului teoretic al metodei, expus mai sus, va conduce la o fracturare mai întîrziată, comparativ cu fracturarea obţinută numai din determinările clasice de timp de fracturare sau din trasarea curbelor potenţial — timp. Metoda electrochimică îşi păstrează marele avantaj al determinării cu precizie atît a valorilor t_i, t_p, t_f, cît şi determinarea cu precizie a valorilor de potenţial la care apar şi se dezvoltă fisurile ($E_{cr,i}$ şi $E_{cr,p}$), pe baza cărora se poate determina dacă un metal supus coroziunii fisurante sub tensiune se va fisura sau nu într-un mediu dat.

Rezultate experimentale

Pe baza metodei electrochimice descrise, au fost făcute determinări cînd microelectrodul-microanod a fost menţinut la un potenţial de zero volţi, faţă de macroelectrod — macrocatod, adică la $E_a = E_c$. Studiile s-au făcut pe oţeluri carbon slab aliate de mare rezistenţă mecanică, folosite la tuburile de foraj din industria petrolieră. Compoziţia, structura şi caracteristicile de rezistenţă mecanică ale acestor oţeluri sînt redate în tabelul 1.
Epruvetele de oţel au fost tensionate prin alungire unidirecţională pe un aparat tip Unisteel-Distington,

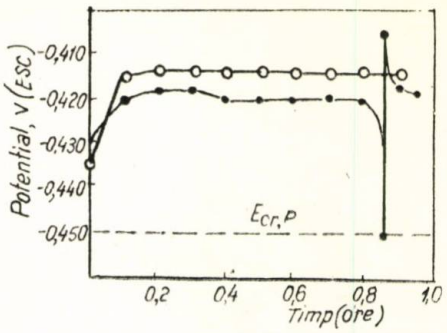


Fig. 5. Variaţia potenţial — timp obţinută pe probe tensionate şi netensionate de oţel J-55.

la tensiunea de 45 kgf/mm². Celula de lucru utilizată în astfel de determinări, este redată în figura 3. Mediul corosiv a fost de HCl 18%; determinările s-au făcut în mediul aerat şi la temperatura de 75 ± 1°C.

Deoarece comportarea oţelurilor în mediul amintit a fost similară, se vor reda în figura 4 curbele curent de dizolvare — timp şi potenţial — timp, sub condiţiile de $E_a = E_c$, numai pentru cazul oţelului J-55. Tot din aceste motive, se va reda, tot numai pentru oţelul J-55 tensionat şi netensionat mecanic, reprezentarea obţinută prin trasarea curbelor potenţial-timp (fig. 5).

Datele experimentale obţinute prin metoda electrochimică, pentru valorile t_i, t_p, t_f şi $E_{cr,i}$, $E_{cr,p}$, vor fi redate în tabelul 2, comparativ cu valorile t_f obţinute prin trasarea curbelor de potenţial şi cu cele obţinute prin metoda convenţională de determinare a timpului de fracturare [8], pentru toate cele patru tipuri de oţel studiate. După cum se vede din acest tabel, valorile t_f rezultate prin toate cele trei metode creşte cu mărirea rezistenţei la rupere (σ_r) a oţelurilor. Aceeaşi concluzie se trage şi privind variaţia lui t_i şi t_p.

Conform şi cu rezultatele lui Suzuki [6, 7], valorile $E_{cr,i}$ sînt mai electropozitive decît cele ale lui $E_{cr,p}$. Din compararea valorilor $E_{cr,p}$ cu g_M, se poate observa că valoarea acestuia din urmă este mai electropozitivă decît a lui $E_{cr,p}$ (conform tabelului 2). Această comportare arată că oţelurile studiate sînt susceptibile la coroziune fisurantă sub tensiune în mediu de HCl 18%, lucru de altfel confirmat şi de valorile mici ale lui t_f obţinute prin cele două metode: convenţională şi trasarea curbelor potenţial — timp. De asemenea, se observă că diferenţa valorilor $|E_{cr,p}| - |g_M|$ scade odată cu creşterea

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ, STRUCTURA ŞI REZISTENŢA LA RUPERE A OŢELURILOR STUDIATE

Tip de oţel	Compoziţie chimică, %										Structură	Rezistenţă la rupere, σ_r kgf/mm²
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti		
J-55	0,42	1,07	0,37	0,029	0,019	0,13	—	0,01	urme	—	perlită + ferită	60,50
C-75	0,37	1,48	0,29	0,014	0,016	0,14	—	0,07	urme	—	troastită	75,00
N-80	0,33	1,34	0,29	0,011	0,013	0,16	—	0,05	urme	—	sorbită	76,40
P-105	0,40	1,59	0,33	0,012	0,012	0,57	—	0,20	0,09	—	bainită + sorbită	95,50

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ COMPARATIV CU CELE OBȚINUTE PRIN METODA CONVENȚIONALĂ DE DETERMINARE A TIMPULUI DE FRACTURARE ȘI CU CELE OBȚINUTE PRIN METODA TRASĂRII CURBELOR POTENȚIAL — TIMP

Tip de oțel	Metoda de studiu								
	convențională	trasarea curbelor potențial–timp			electrochimică				
	t_f, h	t_f, h	g_M, V	g^*_M, V	t_f, h	t_i, h	t_p, h	$E_{cr,i}$, V	$E_{cr,p}$, V
J-55	0,85	0,86	−0,414	−0,420	2,37	2,04	0,33	−0,448	−0,450
C-75	1,05	1,08	−0,413	−0,428	2,72	2,37	0,35	−0,440	−0,442
N-80	1,10	1,92	−0,407	−0,413	3,08	2,60	0,48	−0,433	−0,436
P-105	3,62	4,25	−0,405	−0,410	6,05	5,15	0,90	−0,425	−0,428

valorilor σ_r ale oțelurilor. Acest lucru explică, conform teoriei metodei electrochimice că, oțelul se va fractura cu atît mai rapid (în condiții identice de temperatură, concentrație a mediului și tensionare mecanică) cu cît are o valoare σ_r mai mică, fapt confirmat și de metoda convențională și cea a trasării curbelor potențial — timp.

Tot din datele din tabelul 2 se observă că, valorile t_f obținute prin metoda electrochimică sînt mai mari decît cele obținute prin metoda convențională sau prin trasarea curbelor potențial — timp. Conform principiului teoretic al metodei electrochimice, acest lucru arată că, procesul de fracturare este rezultatul combinației proceselor de fisurare prin dizolvare anodică și prin fragilizare prin hidrogen. Deci se poate trage concluzia că, mecanismul fracturării oțelurilor studiate în mediu de HCl este rezultatul unui proces mixt de fisurare sub tensiune prin dizolvare anodică și fragilizare prin hidrogen fapt confirmat și de studiile efectuate cu privire la influența polarizării asupra timpului de fracturare.

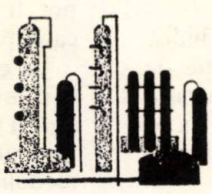
Concluzii

Metoda electrochimică elaborată de Suzuki și aplicată în acest studiu pentru determinarea influenței polarizării anodice sau catodice asupra coroziunii fisurante sub tensiune prezintă un mare avantaj și anume, determinarea cu precizie a valorilor t_i, t_p, t_f, cît și $E_{cr,i}$ și $E_{cr,p}$, pe baza cărora se poate determina, din diferența $|E_{cr,p}| - |g_M|$, dacă un material metalic supus coroziunii fisurante sub tensiune se va fisura într-un mediu corosiv dat.

De asemenea, această metodă are avantajul interpretării, din valoarea lui t_f, comparativ cu cea obținută din metodele clasice, și mai ales din influența polarizării asupra timpului de fracturare, a mecanismului de fisurare a materialelor metalice studiate în mediile corosive respective, după cum s-a confirmat și de studiul efectuat în mediul de HCl pe oțeluri carbon slab aliate de mare rezistență mecanică.

Bibliografie

1. Rhodes, P. R., Corrosion **25**, nr. 11, 1969, p. 462.
2. Barnart, S. și van Rooyen, D., *J.* Electrochem. Soc. **108**, nr. 3, 1961, p. 222.
3. Smialowski, M. și Rychcik, M., Corrosion **23**, nr. 7, 1967, p. 218.
4. Uhlig, H. H. și Cook, E. W., *J.* Electrochem. Soc. **116**, nr. 2, 1969, p. 173.
5. Lee, H. H. și Uhlig, H. H., *J.* Electrochem. Soc. **117**, nr. 1, 1970, p. 18.
6. Suzuki, T. și Kitamura, Y., Corrosion, **28**, nr. 1, 1972, p. 1.
7. Suzuki, T., Yamabe, M. și Kitamura, Y., Corrosion, **29**, nr. 2, 1973, p. 70.
8. Popa, M. V., Rev. Chim., **27**, nr. 7, 1976, p. 603.



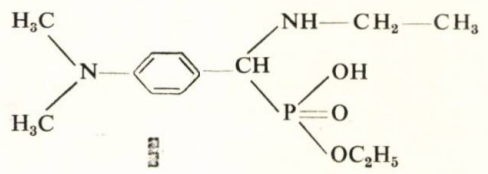
GHEORGHE ZUCHI
CINTIA OPRESCU

Determinarea spectrofotometrică a Cu^{2+} utilizînd esterul monoetilic al acidului ∝-etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic

D.C. 543·42.062:546.56

The EA-*p*-DMABF ester forms with the Cu^{2+} ion a green compound, water — and alcohol — soluble, time-stable compound. This property has been used for the spectrophotometric determination of this ion in the concentration field of 4.25—42.7γ/ml. The IR and UV spectra of the compound present some modifications of the vibration bands characteristic to the —NH—, $-NH_2^+$, —P—OH groupings which appear diminished, a fact which demonstrates at the same time the destruction of the amphionic structure of the reagent. The combination ratio is 1:2 (Cu^{2+}/R), $K_{inst.} = 0.81.10^{-9}$. The therogravimetric analysis has shown a marked variation of the mass at 370°.

Studiul analitic al compuşilor α-aminoalchilfosfonici [1—6] a permis autorilor să cerceteze în continuare reacţia de complexare a ionului Cu^{2+} cu un nou reactiv, esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*p*-dimetilaminobenzilfosfonic (α-EA-*p*-DMABF).



care manifestă o bună sensibilitate faţă de acest ion.

Literatura de specialitate menţionează numeroase metode de dozare a Cu^{2+},atît chimice, şi anume gravimetrice [7—10], volumetrice [11—12], cît şi fizico-chimice; spectrofotometrice [13—15], potenţiometrice [16], polarografice [17] etc.

Reactivul α-EA-*p*-DMABF posedă în structura sa grupări funcţional-analitice (fosfonică, —OH fenolică) şi analitic-active (—NH—) fapt ce-i permite să chelatizeze ionul Cu^{2+}, cu care formează un complex verde, solubil în etanol şi apă. Această reacţie este interferată de ionii UO_2^{2+}, Cr^{3+} cu care reactivul formează complecşi de culoare galbenă şi respectiv, verde-măsliniu.

În această lucrare se prezintă un studiu privind analiza în IR, UV şi termogravimetrică a complexului Cu^{2+}/EA-*p*-DMABF, precum şi rezultatele obţinute la dozarea spectrofotometrică a ionului Cu^{2+}.

Reactivi

S-au folosit soluţie de ligand organic în apă bidistilată şi, respectiv, în metanol de 95% şi soluţie de acetat de cupru (II) în metanol de 85%, concentraţia ionului fiind, determinată complexonometric cu o soluţie de EDTA-Na 0,05 M în prezenţa murexidului, ca indicator [18].

Spectrele în IR

Spectrele în IR ale reactivului şi ale complexului au fost efectuate la un spectrofotometru UR-10, prin metoda pastilării în bromură de potasiu. Se constată că unele dintre benzile caracteristice grupărilor principale din molecula ligandului organic sînt modificate [19—23]. Aceste modificări apar la nivelul vibraţiilor de valenţă şi deformare ale grupărilor —NH—, $-NH_2^+$ şi —POH, care iau parte la fenomenul de chelatizare. În acelaşi timp, se observă că şi structura amfionică a reactivului este afectată, întrucît intensitatea benzilor acestor grupări se diminuează foarte mult.

Analiza termogravimetrică

Studiindu-se curbele de termoliză, se observă că masa variază lent pînă la 200°C pentru ca apoi să urmeze o descompunere accentuată pînă la 370°C, proces ce se încheie la 720°C. Această variaţie este însoţită de efecte exotermice rezultate din arderea substanţei (fig. 1).

Spectrele electronice

În ultraviolet, reactivul organic preparat în apă bidistilată ($5 \cdot 10^{-5}$ M) prezintă două maxime de absorbţie, la 203 şi 257 nm, care în mediu alcalin se deplasează hipsocrom la 252 nm; în mediu acid apar două puncte izozbestice la 215 şi 225 nm [24]. În acest mediu, datorită micşorării ionizării grupării —OH din gruparea fosfonică, precum şi protonării azotului dimetilaminic, apare un efect hipocromic ca urmare, probabil, a împiedicării conjugării cu nucleul aromatic. Absorbanţele de la 252 şi 257 nm pot fi atribuite electronilor π din nucleul benzenic care participă la o tranziţie de tip $\pi—\pi^*$.

La complexul Cu^{2+}/EA-*p*-DMABF se observă apariţia unui maxim de absorbţie la 207,1 nm (pct. C, fig. 2) faţă de acela al reactivului de la 208 nm; maximul atribuit reactivului de la 267,4 nm (în soluţie alcoolică) rămîne nemodificat.

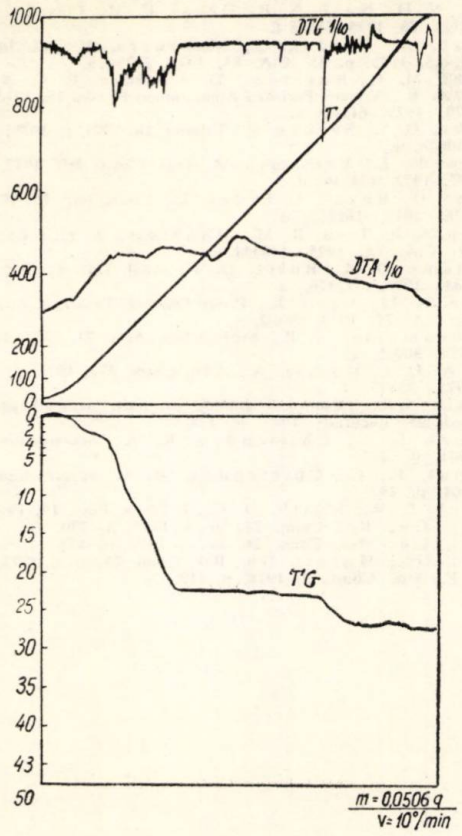


Fig. 1. Analiza termogravimetrică a complexului Cu^{2+}/EA-*p*-DMABF.

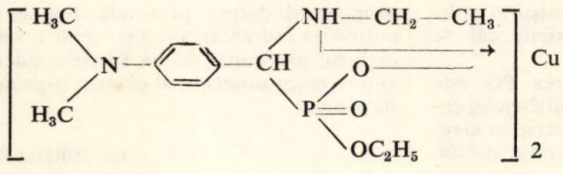
În domeniul vizibil, complexul prezintă o culoare verde-intensă, înregistrîndu-se un umăr la $\lambda = 384{,}5$ nm (soluție alcoolică), ce se deplasează în cazul soluțiilor apoase la 362,5 nm. Aceste maxime sînt puțin modificate în timp, soluțiile apoase fiind, însă, influențate de temperatură. De aceea s-a utilizat ca mediu de reacție numai alcoolul, în care complexul se formează cu viteză mare.

Determinarea raportului de combinare și a constantei de instabilitate

Raportul de combinare s-a stabilit prin metoda variațiilor continue ale lui Job, lucrîndu-se cu următoarele serii de soluții echimoleculare: $5 \cdot 10^{-3}$ M, $3{,}75 \cdot 10^{-3}$ M și $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M (în metanol).

În baloane cotate s-au pipetat din soluția de reactiv volume cuprinse între 1 și 5 ml, peste care s-au adăugat 5; 4; 3; 2 și, respectiv, 1 ml din soluția de ion Cu^{2+}. Citirile s-au efectuat la spectrofotometrul Spekord UV-VIS cu înregistrare automată, în cuve de 1 cm (martor metanol) și la $\lambda = 384{,}5$ nm.

Se constată că raportul de combinare, în cazul complexului studiat, este 1:2 (Cu^{+}-reactiv), formula probabilă fiind:



Constanta de instabilitate s-a calculat prin metoda variațiilor continue a lui J o b [25] în soluții neechimoleculare de reactiv (în metanol de 95%) și ion metalic (în metanol de 80%): 1) R — $5 \cdot 10^{-3}$ M/Cu^{2+} — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; 2) R — $4 \cdot 10^{-3}$ M/Cu^{2+} — 10^{-3}M 3) R — $5 \cdot 10^{-3}$ M/Cu^{2+} — 10^{-3} M. Condițiile de lucru sînt asemănătoare celor de la determinarea raportului de combinare. Formula lui Job în acest caz ($K_{inst.} = 0{,}81 \cdot 10^{-9}$), cînd $m = 1$ și $n = 2$, devine:

$$K_{inst.} = \frac{C_1^2 \cdot p\,[(p+2) \cdot X_{max} - 2]^3}{(p-1)^2 (2 - 3 \cdot X_{max})}$$

în care:

C_1 este concentrația molară a soluției de Cu^{2+};
C_2 — concentrația molară a soluției de ligand;
m — coeficientul molar al soluției de Cu^{2+};
n — coeficientul molar al soluției de ligand;
X_{max} — raportul dintre volumul soluției de ligand și volumul total al soluției cînd extincția este maximă;
p — raportul dintre C_2 și C_1.

Curba de etalonare a ionului Cu^{2+}

Se pipetează din soluția de acetat de cupru (II), $1{,}66 \cdot 10^{-3}$ M, (în metanol de 80%) volume cuprinse între 0,2 și 2 ml, se adaugă 0,5 ml soluție de reactiv ($2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M), în metanol de 95% și se completează la 5 ml cu metanol (95%). Citirile s-au efectuat la spectrometru VSU-2p, în cuve de 1 cm (martor metanol 95%). Metoda permite dozarea unor cantități cuprinse între 4,23 și 42,7 γ/ml ion Cu^{2+}. Calculul statistic al erorilor redă o strînsă dependență între absorbanță și concentrație ($r = 0{,}9994$), analiza de regresie confirmînd existența a două drepte care se confundă.

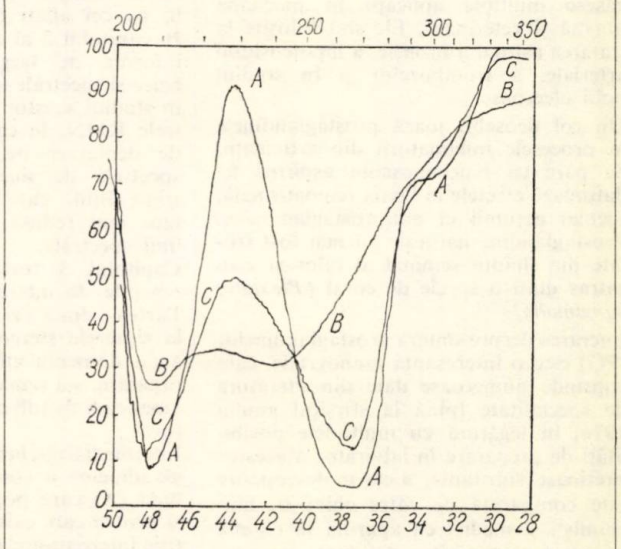


Fig. 2. Spectrul în UV al complexului Cu^{2+}/EA-*p*-DMABF:

A — reactiv $6{,}25 \cdot 10^{-5}$ M (în metanol 95%); *B* — soluție Cu^{2+} $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ M (în metanol de 80%); *C* — complexul preparat din reactanți cu molaritățile indicate la punctele *A* și *B*.

Concluzii

S-au studiat spectrele în IR, UV ale esterului α-EA-*p*-DMABF care au confirmat structura moleculară a acestuia, structură ce este modificată prin fenomenul de complexare cu ionul Cu^{2+}, cînd benzile de vibrație ale principalelor grupări ce iau parte la formarea complexului apar foarte deosebite. Autorii au folosit această reacție la instituirea unei metode de dozare a ionului Cu^{2+}, studiindu-se pentru aceasta variația absorbanței în funcție de lungimea de undă, de timp, de temperatură și de limita de concentrație la care poate fi aplicată. Raportul de combinare este de 1:2 ($Cu^{2+} — R$), $K_{inst.} = 0{,}81 \cdot 10^{-9}$, iar analiza termogravimetrică arată o variație accentuată a masei la 370°C.

Bibliografie

1. Zuchi, Gh., Mavrodin, A., Rev. Chim **26**, 1975, p. 986.
2. Morait, Gh., Zuchi, Gh., Farmacia, **XXV**, 1977, p. 37.
3. Morait, Gh., Zuchi, Gh., Rev. Chim. **27**, 3, 1976, p. 233.,
4. Zuchi, Gh., Rev. Chim. **29**, nr. 4, 1978, p. 346.
5. Zuchi, Gh., Morait, Gh., Rev. Chim. **27**, nr. 5, 1976, p. 441.
6. Zuchi, Gh., Mosang, C, Rev. Chim. **29**, nr. 3, 1978, p. 261.
7. Naik, N. D., Naik, N. B., Desai, C. M., Curr. Sci. **44**, 1975, p. 80 CA. **83**, 1975, 21685 f.
8. Ahmad, A., Haider, Q., Mehrotra, V. N., Indian, J., Tehnol. **13**, 1975, p. 43 C.A. **83**, 1975, 21738 a.
9. Swami, M. P., Rasstogi, D. K., Jain, P. C., Srivastava, A. K., Vijnana Parishad Amesandhan Patrika **15**, 1972, p. 161; C.A. **79**, 1973, 61192, s.
10. Manku, G. S., Sarpae, P., Talanta, **18**, 1971, p. 1079; C.A. **76**, 1972, 10026, w.
11. Lagrandi, L., Freseniu's'Z, Anal. Chem. **260**, 1972, p. 126; C.A. 77, 1972, 134616, d.
12. Weber, O., Buzas, J., Erdey, L., Chem. Eng. **16**, 1972, p. 7; C.A. **76**, 1972, 161929, n.
13. Zayan, S. B., Issa, R. M., Maghrabi, J. Y., J. Chem. 1973, p. 459; C.A. **72**, 1975, 148938, a.
14. Williams, D. A., Boltz, D. F., Anal. Lett. **8**, 1975, p. 103; C.A. **83**, 1975, 212176, a.
15. Lukin, A. M., Vyso, K., Prom. Obrztsy. Tavarnye, Zuaki, 1972, p. 134; C.A. **77**, 1972, 69802, v.
16. Krishnamurty, N. P., Anal., Chim. Acta, **73**, 1974, 413; C.A. **82**, 1975, 80055, c.
17. Rao, A. L. J., Kumar, A., Anal. Chem. **272**, 1974, p. 42; C.A. **82**, 1975, 25439, f.
18. Morait, Gh., „Controlul analitic cantitativ al medicamentului" Ed. medicală, București, 1977, p. 428.
19. Thomas, L. C., Chittenden, R. A., Spectrochimia Acta, **20**, 1964, p. 467.
20. Thomas, L. C., Chittenden, R. A., Spectrochimia Acta, **20**, 1964, p. 489.
21. Daasch, L. W., Smith, D. C., J. Chem. Phys. **19**, 1951, p. 22.
22. Zuchi, Gh., Rev. Chim. **28**, nr. 3, 1977, p. 290.
23. Zuchi, Gh., Rev. Chim. **28**, nr. 5, 1977, p. 472.
24. Zuchi, Gh., Morait, Gh., Rev. Chim. **28**, nr. 6, 1977, p. 571.
25. Job, P., Ann. Chim., **9**, 1928, p. 113.

* * *

recenzie

CS. SZÁNTAY și L. NOVAK: Synthesis of Prostaglandinis. **Sinteze ale prostaglandinelor.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978, 267 pag.

Prostaglandinele sînt principiile active din lichidul seminal al omului care induc contracțiile și relaxările uterine.

În ultima vreme aceste substanțe își găsesc multiple aplicații în medicina umană și veterinară. Ele sînt folosite la tratarea astmului bronșic, a hipotensiunii arteriale, a trombozelor și în studiul bolii ulceroase.

Un rol deosebit joacă prostaglandinele în procesele inflamatorii din articulații. Se pare că binecunoscuta aspirină își datorează efectele în boala reumatismală, tocmai acțiunii ei antiprostaglandinice. Prostaglandine naturale au mai fost izolate din fluidul seminal al oilor și s-au extras dintr-o specie de coral *(Plexansa homomalla)*.

Lucrarea despre sinteza prostaglandinelor (PG) este o interesantă monografie, care cuprinde numeroase date din literatura de specialitate (pînă la sfîrșitul anului 1976) în legătură cu multiplele posibilități de preparare în laborator a acestor prețioase substanțe, a căror descoperire este comparată de către chimiști, biochimiști și medici cu apariția în chimia organică a steroizilor. De fapt, așa cum a dovedit-o Browster, se poate trece din clasa steroizilor în cea a prostaglandinelor prin intermediul unei reacții retro-Diels-Alder, urmată de alte transformări chimice.

În partea întîi a cărții, autorii se ocupă de structura chimică și nomenclatura prostaglandinelor.

Într-un tabel sinoptic sînt redate formulele chimice și denumirile prescurtate pentru un număr de 38 de prostaglandine naturale. Aceste substanțe sînt derivați de acid prostanoic cu denumirea, după IUPAC, 7(2-α-octil)ciclopentil-1-ß-heptanoic acid, unde litera α indică substituenții care se află dedesubtul planului inelului ciclopentanic, iar litera ß, pe cei aflați deasupra acestui plan. În capitolul 2 al cărții cititorul se poate informa pe larg despre proprietățile fizice și spectrale ale PG. Un rol deosebit în studiul acestor compuși îl joacă spectrele RMN, în care se folosesc reactivi de deplasare pe bază de Europiu și spectrele de masă, utilizînd eteri cu trimetilsilil, care determină o fragmentare mai redusă și, deci, mai puține linii spectrale.

Capitolul 3 tratează în mod explicit reacțiile de interconversie între PG.

Partea a doua a cărții se referă în extenso la sintezele stereocontrolate ale PG. În acest domeniu atît de dificil, al sintezei organice, s-a remarcat grupul de chimiști americani de sub conducerea lui E. J. Corey.

Intermediarul-cheie în sinteza prostaglandinelor îl constituie o lactonă-aldehidă (A) care poartă numele lui Corey și pentru care există o adevărată competiție internațională între chimiști în vederea găsirii celei mai accesibile căi de preparare a ei.

O altă cale pentru obținerea PG este intermediarul 2(6-carboxihexil)2-ciclopentanona (B), care printr-o reacție cu cianhidrina acetonei creează variate posibilități de sinteză a PG. Adiționînd la B, nitrometan sau compuși organomagnezieni, se lărgesc considerabil mijloacele de sinteză a PG. Aceste foarte multe metode de preparare au ridicat problema găsirii celei mai optime metode de obținere a unui anumit tip de PG, și în acest sens a fost utilizat cu succes calculatorul electronic.

O complicație considerabilă în sinteza PG a constituie marea stereospecificitate a reacțiilor și produșilor de reacție. Din această cauză, autorii au rezervat partea a patra a cărții sintezelor asimetrice și chirale pentru obținerea de intermediari și de PG.

Este tratată deosebit de interesant metoda utilizării compușilor mezo în sinteza asimetrică.

În partea a cincea a cărții sînt descrise căile de sinteză a analogilor prostaglandinelor și anume: metilprostaglandine, oxaprostaglandine, tiaprostaglandine, compuși furanici analogi cu PG.

Partea a șasea se referă la izolarea PG din sursele naturale. Este descrisă biosinteza PG, avînd la bază acizii grași nesaturați esențiali, precum și izolarea PGA_2 din specia de coral *Plexansa homomalla*.

În ultima parte sînt date unele indicații privitoare la chimia analitică a PG (metode analitice biologice, enzimatice și cromatografice).

Se poate spune în încheiere că această monografie despre prostaglandine constituie un îndreptar prețios pentru specialistul preocupat de un foarte modern și interesant domeniu al chimiei organice de sinteză.

FL. IORDACHE

VERONICA NACEA
LUCIA MURGU

Determinarea concentrației în sînge a hidroxizinei pe baza reacției sale cu clorura cuprică

.C. 615. 78: 543. 06

A tranquilizer with wide applications in therapeutics, the hydroxizine (atarax) forms with the cupric chloride in anhydrous medium (D.M.F.), in the molar ratio 1/1, a coloured, stable compound On the basis of this property of the medicine, a new determination method in the blood of the animals (rabbit, rat), in vitro and in vivo has been established. Some conclusions have also been drawn concerning the hydroxizine fixation capacity by the plasmatic proteins.

Hidroxizina (Hidroxizine, Atarax, Plasidol, Vistaril) este din punct de vedere chimic I-(*p*-clorfenilbenzil)-4 (2-hidroxietil) piperazina.

Ca medicament, prezintă multiple acțiuni: tranchilizant, de potențare a efectelor narcoticelor și hipnoticelor, de deprimare a centrului termoregulator, antiserotoninic, antihistaminic și *M*- colinolitic, antiaritmic de tip chinidinic [1, — 4].

Hidroxizina este indicată în nevroze, stări de anxietate la nevrotici, tulburări de emotivitate și comportament, boli alergice, ulcer gastroduodenal, aritmie extrasistolică, tahicardie paroxistică, prenarcoză.

În privința posibilităților de determinare a nivelelor sanguine, literatura de specialitate [5] indică metode, ca: gaz-cromatografia, cromatografia în strat subțire sau utilizarea atomilor marcați. Pornind de la datele din literatură [6] ca și de la un studiu recent [7] referitor la capacitatea acestui derivat de piperazină de a reacționa cu unele săruri de cupru, cu formarea unui compus colorat, solubil în mediu anhidru, în această lucrare se demonstrează experimental posibilitatea utilizării acestei proprietăți chimice a medicamentului la dozarea sa din sînge.

Astfel, hidroxizina reacționează cu clorura cuprică în dimetilformamidă, cu formarea unui compus colorat, galben, stabil, cu un maximum de absorbție la 435 nm (fig. 1).

Prin studierea unui număr de soluții izomoleculare de clorură cuprică și hidroxizină în DMF p.a., s-a stabilit raportul de combinare optim: 1 mol clorură cuprică/1 mol hidroxizină, iar ca domeniu de *p*H adecvat, un *p*H cuprins între 4 și 6. Ținînd seama de sensibilitatea reacției care se extinde pînă la concentrația de 0,05 mg hidroxizină/ml, autorii au considerat oportună transpunerea sa la dozarea medicamentului din lichidele biologice.

Metoda de lucru

Determinarea curbei-etalon pe plasma de iepure, deproteinizată (in vitro)

Sîngele recoltat de la iepuri (din vena marginală a urechii) se lasă 20 min într-un stativ. Se centrifughează cu o viteză de 2500 turații/min timp de 10 min, se separă plasma prin decantare, se centrifughează încă 15 min cu aceeași viteză, pentru îndepărtarea eventualelor hematii rămase, se acidulează 1 ml plasmă cu 0,5 ml HCl 10% și se adaugă 3 ml metanol cu scopul de a precipita proteinele serice. Se centrifughează din nou 15—20 min. Se separă supernatantul, la care se adaugă cantități de hidroxizină cuprinse între 0,050—0,850 mg (dintr-o soluție apoasă de concentrație 0,1%). Probele astfel obținute sînt evaporate pe baia de apă la sec. La reziduul rămas se adaugă 1 ml solvent (DMF) și 1 ml soluție de clorură cuprică 0,001 M în DMF. După 5 min se citește extincția

Tabelul 1

DEPENDENȚA EXTINCȚIE—CONCENTRAȚIE, LA DOZAREA HIDROXIZINEI DIN PLASMA DE IEPURE, DEPROTEINIZATĂ

Nr. crt.	Conc. hidroxizină mg/ml ser,	E^{435nm}_{1cm}	F_p	Conc. reală mg/ml ser
1	0,050	0,014	3,50	0,049
2	0,100	0,086	1,16	0,099
3	0,150	0,130	1,16	0,150
4	0,200	0,170	1,16	0,197
5	0,250	0,216	1,16	0,250

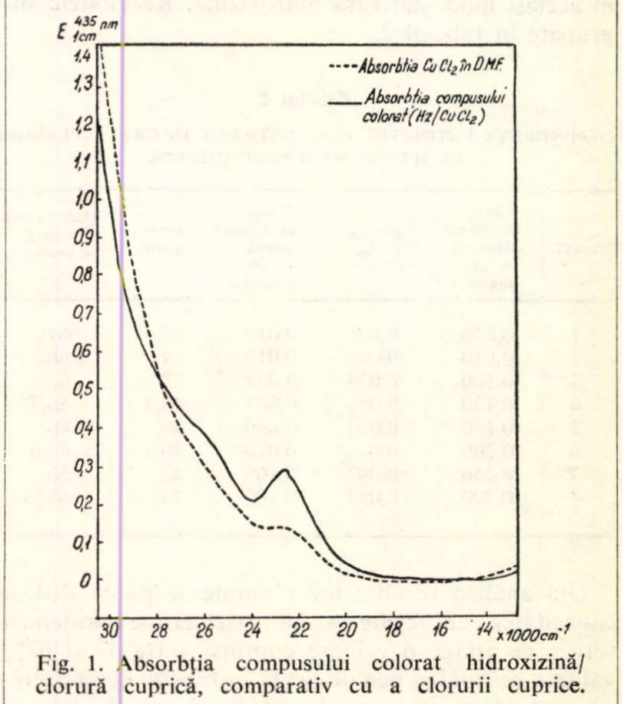


Fig. 1. Absorbția compusului colorat hidroxizină/clorură cuprică, comparativ cu a clorurii cuprice.

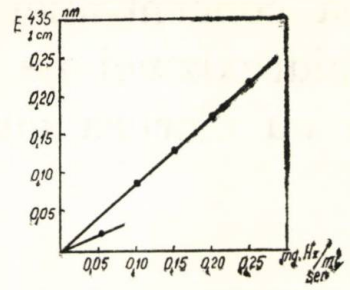


Fig. 2. Curba-etalon dependența extincție — concentrație de hidroxizină din plasma de iepure deproteinizată.

fiecărei probe la 435 nm luînd drept martor o probă de plasmă tratată identic, dar fără hidroxizină.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1 și reprezentate grafic în figura 2.

Din analiza rezultatelor se poate deduce că reacția de dozare a hidroxizinei din serul de iepure, imaginată și realizată de autori, se dovedește reală și reproductibilă.

Întocmirea curbei-etalon pe plasma ca atare nedeproteinizată (in vitro) și determinarea capacității de legare pe proteinele serice (la iepure)

În acest scop s-au recoltat probe de sînge de la iepuri, s-a îndepărtat cheagul prin centrifugare și la probe de 1 ml plasmă nedeproteinizată s-au adăugat cantități de hidroxizină pură, cuprinse între 0,050 și 0,300 mg. Probele au fost acidulate cu 0,5 ml HCl 10%, deproteinizate prin precipitare cu metanol (3 ml la 1 ml plasmă), și supernatantul s-a evaporat pe baia de apă la sec. La reziduul rămas se adaugă 1 ml DMF și 1 ml clorură cuprică 0,001 M în DMF. După 5 min se citește extincția fiecărei probe la 435 nm, luînd drept martor o probă de plasmă tratată în același mod, dar fără hidroxizină. Rezultatele sînt grupate în tabelul 2.

Tabelul 2

DEPENDENȚA EXTINCȚIE–CONCENTRAȚIE ÎN CAZUL PLASMEI DE IEPURE NEDEPROTEINIZATĂ

Nr. crt.	Conc. hidroxizină adăugată la ser, mg/ml	$E_{1\,cm}^{435\ nm}$	Conc. hidroxizină găsită în ser, mg/ml	Hidroxizină găsită, %	Hidroxizină legată pe proteine, %
1	0,050	0,006	0,018	33	67
2	0,050	0,005	0,017	34	66
3	0,100	0,034	0,038	38	62
4	0,150	0,056	0,065	43,3	56,7
5	0,150	0,052	0,060	40	60
6	0,200	0,078	0,080	40,4	59,6
7	0,250	0,092	0,106	42	58
8	0,300	0,084	0,100	33	67

Din analiza rezultatelor obținute se poate deduce capacitatea de legare a hidroxizinei de proteinele serice, ce atinge o valoare cuprinsă între 57 și 67%, valoare ce rămîne nemodificată în funcție de creșterea concentrațiilor în sînge de substanță activă. Aceasta dovedește faptul că există o limită în fixarea medicamentului pe proteinele serice.

Determinarea concentrației în sînge a hidroxizinei la șobolan (in vitro)

La recoltarea prin decapitarea animalelor, sîngele de șobolan este de obicei puternic hemolizat, și de aceea aplicarea metodei de dozare anterior amintită a implicat mici modificări. După decapitarea șobolanului, sîngele scurs prin pîlnie de sticlă cu gît scurt se prinde în eprubete de centrifugă. Se lasă 20 min într-un stativ. Se centrifughează cu o viteză de 2500 turații/min, timp de 15 min. Se decantează serul care se centrifughează încă 15 min cu aceeași viteză. La cîte 1 ml ser se adaugă 0,130 mg hidroxizină sub formă de soluție apoasă 0,1%. Se adaugă apoi cîte 1 ml soluție de acid tricloracetic 10% la fiecare probă de ser, pentru precipitarea proteinelor serice și distrugerea eventualelor hematii rămase. Se agită bine amestecul obținut. Se face o nouă centrifugare de 15—20 min, cu o viteză de 3000 turații/min, pentru sedimentarea completă a precipitatului proteinic. Soluția limpede de deasupra se separă prin decantare în capsule de volum corespunzător, care se pun pe baia de apă pentru evaporare. La reziduul perfect uscat se adaugă 1 ml DMF și 1 ml soluție de clorură cuprică 0,001 M în DMF; se citește extincția față de ser-martor, prelucrat identic, fără hidroxizină. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

CAPACITATEA DE LEGARE DE PROTEINELE SERICE A HIDROXIZINEI, LA ȘOBOLAN

Nr. crt	Cantitate hidroxizină adăugată la ser, mg/ml	$E_{1\,cm}^{435\ nm}$	Hidroxizină liberă identificată, mg/ml ser	Hidroxizină legată de proteine, mg/ml ser	Hidroxizină legată, %
1*	0,130	0,092	0,107	0,023	17,7

* Rezultatul reprezintă media a 10 determinări.

Din datele obținute se observă că la șobolan proporția de fixare a medicamentului de proteinele serice este mai mică decît la iepure cu aproximativ 43%.

Determinarea concentrației în sînge a hidroxizinei, după administrarea orală la iepure

Raportînd la doza medie zilnică pentru adulți și ținînd seama de capacitatea de legare de proteinele serice (determinată anterior), autorii au considerat ca doză utilă cantitatea de 50 mg/kg.c. administrată oral cu sonda gastrică. S-au recoltat probe de sînge la 30, 60, 120 și 180 min după administrare. Prelucrarea probelor s-a făcut după tehnica descrisă anterior. Citirea extincției s-a putut efectua numai pe probele recoltate la 30 min după administrare.

S-a dedus că peste 30 min de la administrarea la iepure, hidroxizina din sînge este probabil complet metabolizată în alți produși insensibili la reacția de dozare preconizată.

Ipoteza enunţată este în acord cu datele din literatură [1], potrivit cărora hidroxizina este un medicament cu metabolizare rapidă.

Determinarea concentraţiei în sînge a hidroxizinei, după administrarea orală la şobolan

S-a lucrat pe un lot de 11 şobolani (unul martor) cu greutăţi cuprinse între 180 şi 220 g, cărora li s-a administrat 50 mg/kg.c. hidroxizină sub formă de soluţie apoasă prin gavaj. Şobolanii au fost sacrificaţi la 15, 30 şi 45 min de la administrarea orală a medicamentului. Sîngele recoltat a fost prelucrat după tehnica indicată anterior, rezultatele fiind trecute în tabelul 4.

Tabelul 4

CONCENTRAŢIILE SANGVINE ALE HIDROXIZINEI DUPĂ ADMINISTRAREA ORALĂ LA ŞOBOLAN, mg/ml ser

Nr. crt.	Nr. animale	Timp de recoltare, min		
		15	30	45
1	3	0,082	—	—
2	3	—	0,050	—
3	4	—	—	0,022

După administrarea orală a hidroxizinei la şobolan, se evidenţiază o absorbţie rapidă a medicamentului şi o diminuare treptată a concentraţiei sanguine (la 45 min), ceea ce relevă, de asemenea, un proces de metabolizare rapidă.

Concluzii

Aplicînd capacitatea hidroxizinei de a forma cu clorura cuprică un compus colorat, la dozarea ei sangvină experimental la iepuri — pe serul deproteinizat, autorii au constatat caracterul real şi reproductibil al metodei de dozare preconizate.

Folosind serul animalelor (iepure, şobolan) nedeproteinizat „in vitro", s-a determinat capacitatea de legare a medicamentului de proteinele plasmatice.

După administrări orale, la iepure şi şobolan, a unor doze unice, folosind aceeaşi tehnică de dozare sangvină a hidroxizinei, s-a constatat o metabolizare rapidă a substanţei, cu evidenţierea ei doar într-un interval de 15—45 min.

Bibliografie

1. Pong, S. F. şi Huang, C. L., J. Pharm. Sci., **63**, nr. 10, 1974, p. 1 527.
2. Dobrescu, D., Farmacodinamie. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.
3. Cook, T. J. şi Mac Queen, M. D., J. Allerg. Clin. Immun., **51**, 1973, p. 71.
4. Galant, S. P., J. Bull. Immun. **51**, 1973, p. 11.
5. Van der Kleijn, E., Beelen, B. C. şi Frederick, M. A.. Clin. Chim. Acta, **34**, nr. 2, 1971, p. 345.
6. Roushdi, I. M., Soliman, S. A. şi Sadek, M. H., J. Pharm, Sci., **12**, nr. 2, 1971, p. 353.
7. Nacea, V. şi Zuchi, Gh., Rev. Chim., **28**, nr. 10, 1977, p. 995.

* * *

Simpozionul de ingineria proceselor chimice

Institutul politehnic din Iaşi, în colaborare cu Combinatul de îngrăşăminte chimice Piatra-Neamţ, organizează la Piatra-Neamţ, între 12 şi 15 octombrie 1978, « Simpozionul de ingineria proceselor chimice ».

Lucrările simpozionului se vor desfăşura în cadrul următoarelor secţii :

— Secţia I — Ingineria proceselor chimice anorganice

— Secţia II — Ingineria proceselor chimice organice

Specialiştii care doresc să participe cu lucrări urmează să comunice pînă la data de 25 august 1978 titlul lucrării şi să trimită un scurt rezumat pe adresa :

Comitetul de organizare
Simpozionul de ingineria proceselor chimice
Facultatea de tehnologie chimică
Splai Bahlui stîng — 71
Iaşi — 6600 Telefon : 34.420

ALEXANDRU ION MUSCAN

Energia de rupere, criteriu de apreciere a siguranței în funcționare

D.C. 66.02

The aim of the paper is to present, on the basis of the ratio between the mechanical work accumulated by the metallic materials during the strain in functioning and the mechanical work required for breaking, the reserves existing up to breaking at static strains. The extent to which they can be used for reducing the safety coefficients and thereby saving the metal and for taking over some additional stresses in unexpected situations is also pointed out.

În lucrare autorul își propune să prezinte, pe baza raportului între lucrul mecanic acumulat de materialele metalice în timpul solicitării în funcționare și lucrul mecanic necesar ruperii, rezervele existente pînă la rupere la solicitări statice și în ce măsură ele pot face față unor situații accidentale neprevăzute.

Ruperea materialelor metalice poate fi fragilă sau plastică, în funcție de:

— proprietățile materialelor metalice folosite;
— modificarea proprietăților în timp;
— temperatura de utilizare;
— viteza de încărcare.

Dacă se examinează diagrama σ-ε din figura 1, *a* și *b*, obținută prin încercarea de rupere la întindere, se poate vedea diferența importantă dintre lucrul mecanic necesar ruperii fragile și celei plastice, ruperea fragilă neavînd deformație plastică.

Lucrul mecanic pe unitatea de volum a materialului metalic este reprezentat de ariile haşurate [1, 2].

La determinarea eforturilor unitare admisibile, în vederea dimensionării de rezistență, se pornește de la convenția uzuală că, în secțiunea cercetată a piesei, nu sînt admise deformații plastice. De altfel, relațiile de calcul de rezistență sînt valabile în domeniul lui Hooke, de deformare elastică proporțională. În consecință, eforturile unitare admisibile rămîn în domeniul de elasticitate proporțională.*

Lucrul mecanic preluat pe unitatea de volum de material la nivelul solicitării admisibile este egal cu suprafața triunghiului dreptunghi avînd catetele σ_a și ε_a:

$$L_a = \frac{\sigma_a \cdot \varepsilon_a}{2}$$

ținînd seamă de relația lui Hooke:

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma_a}{E}$$

rezultă:

$$L_a = \frac{\sigma_a^2}{2E} \qquad (1)$$

relație valabilă pentru ambele cazuri prezentate în figura 1.

Pentru ruperea fragilă, fără deformare plastică, lucrul mecanic necesar ruperii se limitează la epuizarea domeniului de elasticitate a materialului.

Determinarea exactă a acestei arii se poate face prin planimetrarea diagramei. Avînd însă în vedere scopul urmărit, se poate aproxima că lucrul mecanic necesar ruperii pe unitatea de volum a materialului este determinat de relația:

$$L_e \sim \frac{\sigma_r^2}{2E} \qquad (2)$$

Lucrul mecanic determinat în acest mod este întotdeauna mai mic decît mărimea ariei determinată prin planimetrare. Relația permite, însă, calcularea lucrului mecanic pe baza caracteristicilor mecanice (σ_r; E), care se precizează în standardele sau normativele de materiale respective.

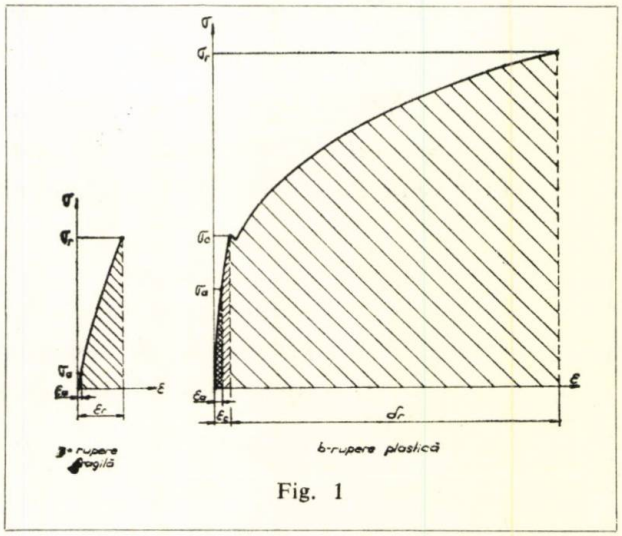


Fig. 1

Notă. În unele cazuri practice, la solicitări statice se admit local deformații plastice, care reduc vîrfurile de efort unitar, fără a afecta siguranța în exploatare [3].

În cazul ruperii plastice, trebuie în prealabil epuizat domeniul de elasticitate. Lucrul mecanic în domeniul elastic se determină cu o relație similară celei din cazul anterior $L_e \sim \frac{\sigma_c^2}{2E}$.

După epuizarea domeniului de elasticitate este necesară energia de deformare plastică pentru producerea ruperii. Determinarea mărimii ariei respective se poate face prin planimetrare. Avînd, însă, în vedere scopul urmărit, se poate aproxima că lucrul mecanic necesar ruperii, pe unitatea de volum a materialului, este determinat de aria trapezului cu laturile σ_c și σ_r și înălțimea δ_r. Rezultă deci:

$$L_p \sim (\sigma_c + \sigma_r)\frac{\delta r}{2} \tag{3}$$

Lucrul mecanic determinat în acest mod este întotdeauna mai mic decît mărimea ariei determinată prin planimetrare. Relația permite însă calcularea lucrului mecanic pe baza caracteristicilor (σ_r; σ_c; δ_r; E) care se precizează în standardele sau normativele de materiale respective.

Din cele prezentate rezultă că între ruperea fragilă și cea plastică există diferențe importante atît calitative, cît și cantitative.

Dacă se consideră drept criteriu de apreciere a siguranței în funcționare K_r raportul dintre cantitatea de lucru mecanic necesară ruperii și cantitatea de lucru mecanic absorbită la nivelul efortului unitar admisibil, acesta se poate determina cu relațiile:

— *pentru rupere plastică*

$$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$$

Utilizînd relațiile stabilite anterior pentru L_a, L_e și L_p rezultă:

$$K_r \approx \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_a}\right)^2 + \frac{\delta E}{100\sigma_a}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_a} + \frac{\sigma_r}{\sigma_a}\right)$$

dacă se consideră:

$\frac{\sigma_c}{\sigma_a} = C_c$, coeficient de siguranță față de limita de curgere;

$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = C_r$, coeficient de siguranță față de rezistența la rupere;

$$K_r \approx C_c^2 + \frac{\delta_r E}{100\sigma_a}(C_c + C_r) \tag{4}$$

— *pentru rupere fragilă:*

Domeniul de plasticitate dispare, $\delta_r = 0$, iar σ_r se suprapune cu σ_c:

$$K_r \approx C_r^2 \tag{5}$$

În tabelul 1 se dau, pentru exemplificare, valorile lucrului mecanic pentru cîteva tipuri de materiale metalice utilizate în construcția de utilaje tip recipient, pe baza caracteristicilor mecanice la 20°C [5].

Din analiza valorilor din tabelul 1 rezultă în mod evident că la materialele cu rupere fragilă Fc 20 și Fc 25 valoarea $K_r = 100$, la un coeficient de siguranță la rupere $C_r = 10$, în timp ce la materialele cu rupere plastică valoarea K_r variază în funcție de tipul materialului între 1410÷6495, la coeficienți de siguranță $C_c = 1{,}5$, față de limita de curgere, și $C_r = 2{,}65 \div 4{,}70$, față de rezistența la rupere.

Din analiză mai rezultă că la materialele cu rupere fragilă încărcarea la solicitare admisibilă la întindere utilizează doar 1% din capacitatea de preluare de lucru mecanic în domeniul elastic, în timp ce la materialele cu rupere plastică încărcarea la solicitarea admisibilă utilizează 45% din capacitatea de preluare de lucru mecanic în domeniul elastic.

În tabelul 2 se prezintă pentru exemplificare valorile lucrului mecanic pentru materialul HI ținînd seamă de variația proprietăților mecanice în intervalul de temperaturi 20—400°C [5].

Din analiza valorilor prezentate în tabel rezultă că, odată cu scăderea sau creșterea alungirii la rupere

Tabelul 1

VALORILE ENERGIEI DE RUPERE PENTRU DIVERSE MATERIALE

Simbolizarea materialului	E	σ_r	σ_c	δ_r	$\frac{\sigma_r}{\sigma_a}$	$\frac{\sigma_c}{\sigma_a}$	σ_a	L_a	L_e	L_p	$\frac{L_e}{L_a}$	$\frac{L_e + L_p}{L_a}$
	daN/cm²	daN/cm²	daN/cm²	%	—	—	daN/cm²	daNcm/cm³	daNcm/cm³	daNcm/cm³	—	—
Fc 20 STAS 568-75	400 000	2 000	—	—	10	—	200	0,050	5,000	—	100	—
Fc 25 STAS 568-75	400 000	2 500	—	—	10	—	250	0,078	7,800	—	100	—
OL 37 STAS 500-68	2 040 000	3 700	2 100	28	2,65	1,5	1 400	0,480	1,075	812	2,25	1 690
OL 42 STAS 500-68	2 040 000	4 200	2 300	25	2,75	1,5	1 535	0,575	1,300	812	2,25	1 410
W 1.4541 DIN 17440-72	2 000 000	5 000	2 100	35	3,60	1,5	1 400	0,490	1,100	1 245	2,25	2 545
W 1.6903 SEW 680-70	2 000 000	5 000	2 500	40	3,0	1,5	1 665	0,690	1,560	1 500	2,25	2 180
AL 99.7 STAS 428-74	720 000	700	300	32	3,5	1,5	200	0,028	0,630	160	2,25	5 730
Cu 5 m STAS 426-73	1 150 000	2 200	700	42	4,7	1,5	465	0,094	0,213	610	2,25	6 495

Valorile caracteristicilor mecanice se referă la temperatura de 20°C.

Tabelul 2

HI CONFORM DIN 17 155

Caracteristici	Simbol	Unitatea de măsură	20°C / 293 K	100°C / 373 K	200°C / 473 K	300°C / 573 K	400°C / 673 K
Modul de elasticitate	E	daN/cm²	2 040 000	2 020 000	1 940 000	1 820 000	1 750 000
Rezistența la rupere	σ_r	daN/cm²	3 800	3 950	5 100	4 750	3 300
Limita de curgere	σ_c	daN/cm²	2 100	2 000	1 950	1 880	1 790
Alungirea la rupere	δ_5	%	37	22	19	23	45
Raport	σ_r/σ_a	—	2,72	2,96	3,92	3,78	2,76
Raport	σ_c/σ_a	—	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Solicitare admisibilă	σ_a	daN/cm²	1 400	1 335	1 300	1 255	1 195
Lucru mecanic la solicitarea admisibilă	L_a	daNcm/cm³	0,482	0,436	0,414	0,390	0,350
Lucru mecanic la limita elastică	L_e	daNcm/cm³	1,080	0,980	0,930	0,875	0,785
Lucru mecanic la ruperea plastică	L_p	daNcm/cm³	1 090	655	670	762	1 140
Raport	L_e/L_a	—	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Criteriul de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere	$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$	—	2 270	1 500	1 625	1 955	3 270

Tabelul 3

OȚEL ÎNALT ALIAT W 1.4301. DIN 17 440-72

Caracteristici	Simbol	Unitatea de măsură	20°C / 293 K	100°C / 373 K	200°C / 473 K	400°C / 673 K
Modul de elasticitate	E	daN/cm²	2 000 000	1 950 000	1 850 000	1 700 000
Rezistență la rupere	σ_r	daN/cm²	5 000	4 900	4 700	3 900
Limită de curgere	σ_c	daN/cm²	2 000	1 580	1 300	1 100
Alungire la rupere	δ_4	%	65	68	83	80
Raport	σ_r/σ_a	—	3,75	4,65	5,30	5,30
Raport	σ_c/σ_a	—	1,5	1,5	1,5	1,5
Solicitare admisibilă	σ_a	daN/cm³	1.335	1,050	885	733
Lucru mecanic la solicitarea admisibilă	L_a	daNcm/cm²	0,445	0,282	0,211	0,157
Lucru mecanic la limita elastică	L_e	daNcm/cm³	1,000	0,640	0,478	0,356
Lucru mecanic la ruperea plastică	L_p	daNcm/cm³	2 270	2 200	2 500	2 000
Raport	L_e/L_a	—	2,25	2,25	2,25	2,25
Criteriul de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere	$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$	—	5 100	7 800	11 850	12 750

Tabelul 4

OȚEL ÎNALT ALIAT W 1.4435. DIN 17 440-72

Caracteristici	Simbol	Unitate de măsură	20°C / 293 K	100°C / 373 K	200°C / 473 K	400°C / 693 K
Modul de elasticitate	E	daN/cm²	2 000 000	1 950 000	1.850.000	1 700 000
Rezistență la rupere	σ_r	daN/cm²	6 000	5 800	4.900	4 100
Limită de curgere	σ_c	daN/cm²	2 400	2 020	1.570	1 270
Alungire la rupere	δ_4	%	65	66	74	70
Raport	σ_r/σ_c	—	3,75	4,30	4,70	4,85
Raport	σ_c/σ_a	—	1,5	1,5	1,5	1,5
Solicitare admisibilă	σ_a	daN/cm²	1 600	1 345	1.045	847
Lucru mecanic la solicitarea admisibilă	L_a	daNcm/cm³	0,638	0,453	0,274	0,179
Lucru mecanic la limita elastică	L_e	daNcm/cm³	1,435	1,045	0,615	0,405
Lucru mecanic la ruperea plastică	L_p	daNcm/cm³	2 730	2.660	2 390	1 435
Raport	L_e/L_a	—	2,25	2,25	2,25	2,25
Criteriul de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere	$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$	—	4 280	5.870	8 750	8 000

Tabelul 5

OȚEL ÎNALT ALIAT W 1.690. SEW 680-70

Caracteristici	Simbol	Unitate de măsură	—195°C / 78 K	—170°C / 103 K	—120°C / 153 K	—50°C / 223 K	—25°C / 248 K	+20°C / 293 K
Modul de elasticitate	E	daN/cm²	2 000 000					
Rezistență la rupere	σ_r	daN/cm²	15 000	14 000	12 000	9 000	8 000	7 000
Limită de curgere	σ_c	daN/cm²	5.300	4 700	3 800	3 000	2 800	2 200
Alungire la rupere	δ_5	%	30	34	40	45	47	50
Raport	σ_r/σ_a	—	4,25	4,45	4,55	4,50	4,30	4,80
Raport	σ_c/σ_a	—	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Solicitare admisibilă	σ_a	daN/cm²	3 530	3 130	2 530	2 000	1 865	1 465
Lucru mecanic la solicitarea admisibilă	L_a	daNcm/cm³	3,100	2,450	1,600	1,000	0,870	0,535
Lucru mecanic la limita elastică	L_e	daNcm/cm³	7,000	5,500	3,600	2,250	1,960	1,210
Lucru mecanic la ruperea plastică	L_p	daNcm/cm³	3 040	3 180	3 160	2 700	2 545	1 800
Raport	L_e/L_a	—	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Criteriul de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere	$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$	—	978	1 295	1 830	2 700	2 920	3 370

Tabelul 6

OȚEL ÎNALT ALIAT W. 16903. SEW 680-70

Caracteristici	Simbol	Unitate de măsură	—195°C 78 K	—170°C 103 K	—120°C 153 K	—50°C 223 K	—25°C 248 K	+20°C 293 K
Modul de elasticitate	E	daN/cm²	2 000 000					
Rezistență la rupere	σ_r	daN/cm²	15 000	14 000	12 000	9 000	8 000	7 500
Limită de curgere	σ_c	daN/cm²	5 500	4 900	4 000	3 300	3 100	2 500
Alungire la rupere	δ_5	%	30	32	35	37	38	40
Raport	σ_r/σ_a	—	4,10	4,30	4,50	4,10	3,87	4,50
Raport	σ_c/σ_a	—	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Solicitare admisibilă	σ_a	daN/cm²	3 665	3 260	2 665	2 200	2 065	1 665
Lucru mecanic la solicitarea admisibilă	L_a	daNcm/cm³	3,350	2,660	1,775	1,205	1,065	0,695
Lucru mecanic la limita elastică	L_e	daNcm/cm³	7,550	6,000	4,000	2,720	2,400	1,565
Lucru mecanic la rupere plastică	L_p	daNcm/cm³	3 080	3 030	2 800	2 280	2 110	1 500
Raport	L_e/L_a	—	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Criteriul de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere	$K_r = \frac{L_e + L_p}{L_a}$	—	915	1 145	1 580	1 890	1 985	2 165

Tabelul 7

GRADUL DE UTILIZARE A DOMENIULUI ELASTIC ÎN FUNCȚIE DE C_c

Tipul oțelului	E daN/cm²	σ_r daN/cm²	σ_c daN/cm²	δ_r %	C_c —	K_r —	L_a daNcm/cm³	$\frac{L_a}{L_e} \cdot 100$ %
Oțel cu granulație fină	2 040 000	5 200	3 800	22	1,50	630	1,57	45
					1,40	550	1,81	51
					1,35	510	1,93	56
Oțel slab aliat cu mangan	2 040 000	4 700	3 000	25	1,50	990	0,98	45
					1,40	865	1,12	51
					1,35	800	1,21	56
Oțel carbon	2 040 000	4 200	2 500	28	1,50	1 370	0,68	45
					1,40	1 195	0,78	51
					1,35	1 110	0,84	56
Oțel austenitic cu crom — nichel 18/8	2 000 000	5 000	2 500	> 40	1,50	2 160	0,68	45
					1,40	1 850	0,78	51
					1,35	1 745	0,84	56

δ_r scade sau crește K_r, atingînd valori între 1500÷3270. Pe de altă parte, datorită scăderii continue a lui σ_c odată cu creșterea temperaturii, nivelul σ_a scade, continuu la ~ 85%.

În tabelele 3 și 4 se prezintă, pentru exemplificare, valorile lucrului mecanic pentru oțelurile înalt-aliate W. 1.4301 și W 1.4435, conform DIN 17440-72, folosite frecvent în construcția utilajelor pentru industria chimică în intervalul de temperaturi 20÷400°C [5].

Datorită plasticității deosebite a acestor tipuri de oțeluri înalt-aliate, alungirii la rupere de peste 65%, alungiri ce cresc odată cu creșterea temperaturii, criteriul K_r atinge valori deosebit de ridicate între 4280÷12750, nivelul σ_a scade, însă, continuu la circa 55%.

În tabelele 5 și 6 se prezintă, pentru exemplificare, valorile lucrului mecanic pentru oțelurile înalt-aliate W. 1.6990 și W 1.6903 conform SEW 680-70, folosite în construcția utilajelor pentru industria chimică în intervalul de temperaturi —195 +20°C [6].

Datorită plasticității deosebite a acestor tipuri de oțeluri înalt-aliate, alungirilor la rupere de 50% la 20°C, care scad pînă la 30% la —195°C, criteriul K_r atinge valori ridicate pornind de la 3370 și scăzînd la 915, la —195°C, iar nivelul σ_a crește continuu odată cu scăderea temperaturii de peste două ori în intervalul de temperatură menționat.

Din cele prezentate rezultă că între ruperea fragilă și cea plastică există diferențe esențiale atît calitative, cît și cantitative.

Trebuie scos în evidență faptul că în cazul ruperii fragile deformarea sub sarcină este foarte redusă, respectiv 0,5—0,625% pentru cele două tipuri de fonte prezentate, la temperatura de 20°C, deformare ce nu poate fi observată decît cu aparate de măsură, în timp ce, în cazul ruperii plastice, alungirea la rupere se situează între 22 și 42% pentru materialele prezentate, la temperatura de 20°C, respectiv deformația este de 35—85 ori mai mare, cu consum mare de energie, cu durată în timp, ușor vizibilă, dînd posibilitatea de intervenție în vederea prevenirii unor avarii.

Fenomenul de rupere plastică este caracterizat cantitativ prin două aspecte esențiale:

— nivelul la care se preia lucrul mecanic, exprimat prin efort unitar, daN/cm²;

— energia necesară, exprimată prin lucrul mecanic pe unitatea de volum de material, care produce ruperea plastică, daNcm/cm³.

Avînd în vedere că dimensionarea de rezistență, la solicitări mecanice, se face, pentru solicitarea în exploatare, numai în domeniul de elasticitate proporțională, rezultă din cele prezentate că, în cazul ruperii plastice, există rezerve importante privind posibilitatea preluării de solicitări suplimentare pentru situații accidentale neprevăzute.

Determinarea solicitării admisibile σ_a, la încercări statice, cu un coeficient de siguranță de 1,5 față de limita de curgere σ_c, duce la utilizarea a numai 45% din capacitatea de încărcare în domeniul elastic a materialelor cu rupere plastică. Prin reducerea coeficientului de siguranță față de limita de curgere C_c la 1,35 la materialele cu alungire δ_r mare, se poate mări utilizarea capacității de încărcare la 56%, cu posibilitatea de reducere a greutății utilajelor și echipamentelor cu pînă la 10%.

În afară de aceasta, deformarea plastică urmată de consolidare (ecruisare de 5—10%), în cazul materialelor cu alungire mare la rupere δ_r = 40—65%, permite mărirea substanțială a limitei de curgere 20—35% și, implicit, a domeniului de deformare elastică, cu creșterea corespunzătoare a posibilității de solicitare.

În această din urmă situație, tehnologiile utilizate în construcția utilajelor trebuie să păstreze nealterate proprietățile obținute prin ecruisare.

Alungirea la rupere δ_r caracterizează capacitatea materialelor metalice de a absorbi cantități importante de energie (lucru mecanic) prin deformare plastică pînă la rupere.

În cazul utilizării energiei de rupere drept criteriu de apreciere a siguranței în funcționare la solicitări statice și utilizării avantajoase a posibilităților menționate este necesară:

— cunoașterea variației alungirii la rupere δ_r a materialelor metalice utilizate în funcție de temperatura de utilizare, precum și menținerea acestei caracteristici în timp;

— cunoașterea variației în funcție de temperatură și menținerea în timp și a celorlalte caracteristici E, σ_r, σ_c, ale materialelor metalice utilizate.

Se menționează că, în conformitate cu uzanțele internaționale actuale, utilizarea rezilienței sau a energiei de impact pentru aprecierea plasticității materialelor metalice nu permite decît o evaluare calitativă.

Criteriul propus permite, însă, determinarea cantitativă a energiei necesare producerii ruperii plastice, în funcție de solicitarea și caracteristicile mecanice ale materialelor, la temperatura de utilizare.

Simboluri

E — modul de elasticitate, daN/cm²
σ_r — rezistență la rupere, daN/cm²
σ_c — limita de curgere, daN/cm²
δ_r — alungire la rupere, %
σ_a — solicitare admisibilă, daN/cm²
ε_a — deformare elastică la solicitare admisibilă
ε_r — deformare elastică la rupere
ε_c — deformare elastică la limita de curgere
L_a — lucru mecanic la solicitarea admisibilă, daNcm/cm³
L_e — lucru mecanic la limita elastică, daNcm/cm³
L_p — lucru mecanic la rupere plastică, daNcm/cm³
$C_r - \frac{\sigma_r}{\sigma_a}$ = coeficient de siguranță la rupere
$C_c - \frac{\sigma_c}{\sigma_a}$ = coeficient de siguranță la limită
K_r — criteriu de apreciere a siguranței în funcționare pe baza energiei de rupere.

Bibliografie

1. * * * Hütte des Ingenieurs. Taschenbuch **26**, Auflage, Band I, Verlag Ernst § Sohn, 1936, Berlin.
2. * * * Hütte. Manualul inginerului, după ediția 27, V, I, Ed. AGIR, 1947, București.
3. Renert, M., Calculul și construcția utilajului chimic, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971.
4. Cioclov, D. D., Mecanica ruperii materialelor. Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1977.
5. * * * STAS 568-75.
   * * * STAS 500-78
   * * * STAS 426-73
   * * * DIN 17155.
   * * * DIN 17440-72
   * * * SEW 680-70.
6. * * * Stahlschlüssel, Taschenbuch, 1971.

▲ ▲ ▲

scurte comunicări

VALERIA TEODORESCU
RADU POPESCU
EMILIA GLODEANU

Analiza unor alchilfenoli prin cromatografie în strat subțire

Alchilfenolii obținuți pe cale industrială sînt utilizați pe scară largă în industria detergenților și la sinteza aditivilor detergenți-dispersanți de tipul alchilfenolaților metalici.

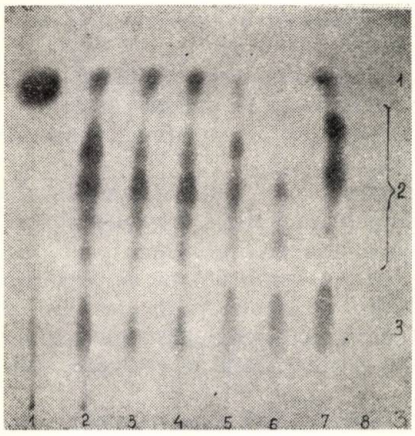


Fig. 1:

1. Ulei mineral (diluant). *2.* Octilfenol, șarja I, *3.* Octilfenol, șarja II. *4.* Octilfenol distilat din șarja II, aceeași provenientă *5.* Nonilfenol, I. *6.* Nonilfenol, II. *7.* Dodecilfenol. *8.* Fenol (proveniențe diferite).

Pentru obținerea aditivilor de calitate este necesară o selectare a materiilor prime pe baza compoziției lor chimice și a raportului dintre componenți.

Cîteva publicații din literatura de specialitate [1—8] au ca obiect cercetarea compoziției și structurii alchilfenolilor, analizați prin tehnica cromatografiei în strat subțire, sau prin această tehnică combinată cu spectroscopia de absorbție în infraroșu. Unele dintre aceste lucrări se ocupă [2, 4, 8] și de estimarea semicantitativă sau cantitativă a componenților separați.

În această lucrare se arată diferențele de compoziție a unor alchilfenoli cu catena alchil diferită și de diverse proveniențe. Analiza calitativă a acestora este prezentată în figurile 1 și 2 și efectuată în următoarele condiții de lucru:

— plăci cromatografice: SGF_{254};
— grosimea plăcii (stratului): 0,25 mm;
— probele: soluții de 10% alchilfenol în benzen;
— cantitatea de probă aplicată pe placă: cromatograma 1: 4 μl/spot
cromatograma 2: 2, 4, 6, 8 μl/spot;
— developare: cromatograma 1: amestec eter de petrol: cloroform (1: 1), distanța 12; 17 cm
cromatograma 2: amestec benzen: cloroform: trietilamină (5: 4: 1), distanța 1×17 cm;
— revelare: cromatograma 1: acid fosfomolibdenic;
cromatograma 2: paranitrobenzendiazonium tetrafluoroborat.

După cum se arată în figura 1, uleiul mineral este deplasat în frontul solventului și indică locul hidrocarburilor conținute în alchilfenoli [8]. Componenții 2 sînt dialchilfenoli, care diferă numeric și cantitativ în diversele probe. Se observă că nonilfenolul II se deosebește de nonilfenolul I și foarte mult de ceilalți alchilfenoli analizați. La componenții 3, (paraalchilfenoli) se constată vizibil diferențe cantitative între ei. Fenolul care ocupă locul 8 în cromatogramă nu reacționează

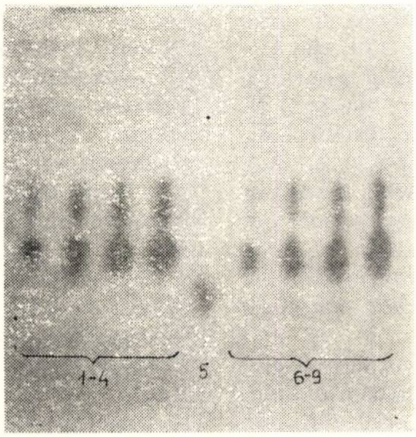


Fig. 2:

A. Probele 1—4; nonilfenol II (2, 4, 6, 8 μl/spot). *B.* Proba fenol (0,5 μl/spot). *C.* Probele 6—9: nonilfenol I (2, 4, 6,8 μl/spot)

cu acidul fosfomolibdenic și deci nu a fost localizat pe placă (dar se observă sub lumina UV la 254 nm). Pentru identificarea fenolului în cele două probe de nonilfenol I și II s-a realizat cromatograma din figura 2, care în condițiile analitice din tabelul 1 arată că numai în proba I se identifică fenolul chiar la 2 μl/spot, pe cînd la proba II fenolul, dacă există, este sub limita de detecție chiar și la 8 μl/spot.

Evaluarea raportului dintre constituenții probelor de alchilfenoli s-a făcut prin aplicarea unei cantități mai mari de probă în linie continuă pe placa cromatografică preparativă, extragerea din adsorbent a zonelor de substanțe separate, delimitate în lumină UV la 254 nm, distilarea eluentului, aducerea la constant și evaluarea procentuală a componenților probei.

Analiza cantitativă a probelor de octilnonil- și dodecilfenoli precum și condițiile în care s-a realizat este prezentată în tabelul 1.

Comparînd compoziția procentuală a probelor de alchilfenoli analizați se observă clar că cantitatea de hidrocarburi conținute în nonilfenoli este mai mică. În această privință dodecilfenolul ocupă un loc intermediar.

Dialchilfenolii sînt în cantitate mai mare, 38—42%, în octilfenoli, aproape a patra parte în nonilfenoli iar dodecilfenolul conține circa 20% dialchilfenoli.

Monoalchilfenolii se găsesc în cantitatea cea mai mare în nonilfenoli (circa 85%), urmează dodecilfenolul cu un conținut apropiat (circa 73%), iar pe locul ultim se situează octilfenolii cu un conținut de 50%.

În privința conținutului de fenol, cantitatea cea mai mică se găsește în nonilfenoli (0,8%), mai mare în dodecilfenol (1,3%) iar cea mai mare cantitate în octilfenoli (2,6%).

Din datele prezentate reiese faptul că materiile prime pentru sinteza alchilfenolaților metalici pot fi caracterizate în bune condițiuni prin tehnica cromatografiei în strat subțire.

Tabelul 1

ANALIZA CANTITATIVĂ A ALCHILFENOLILOR UTILIZAȚI LA SINTEZA ALCHILFENOLAȚILOR METALICI

Zona separată	Octilfenol de aceeași provenientă			Nonilfenoli de proveniențe diferite			Dodecifenol	Clase de compuși
	I	II	II distilat	I	II	III		
1	9,4	9,7	5,6	1,7	2,1	2,9	4,8	Hidrocarburi
2	37,6	37,8	41,8	12,3	11,8	9,8	20,6	Dialchilfenoli
3	50,4	49,8	50,0	85,2	84,9	86,5	73,3	Monoalchilfenoli
4	2,6	2,7	2,6	0,8	1,2	0,8	1,3	Fenol

Condiții de lucru: plăci silicagel $SPF_{254} + SH_{254}$ (1:1), grosime 1 mm, cantitate de probă 0,1 g—500 μl din soluție 20%, developare cu amestec de eter de petrol — cloroform (1:1) la distanța 2×17 cm. Delimitarea zonelor în lumină UV la 254 nm. Extracția zonelor de componenți din adsorbent cu: eter etilic pentru zonele 1 și 2, alcool etilic — benzen (1:1) pentru zonele 3 și 4.

* * *

Bibliografie

1. Vîtcă, V., Zaharia, M. și Johan, F., Rev. Chim. București, **17**, nr. 7, 1966, p. 425.
2. Amos, R., J. Inst. Petrol, **54**, nr. 529, 1968, p. 9.
3. Diamond, P. F., J. Chromatog., **32**, nr. 2, 1968, p. 419.
4. Coates, J. P., J. Inst. Petrol **57**, nr. 556, 1971, p. 209
5. Prusikova, M. și Pospisil, J. Erdöl u. Kohle, **25**, nr. 2, 9172, p. 80.
6. Smith, R. V., Anal. Chem. Acta, **65**, nr. 1, 1973, p. 69.
7. Daradics, L. și Jianu, I., Rev. Chim., București, **25**, nr. 4, 1974, p. 319.
8. Teodorescu, V., Toma, C. și Deceanu, T., Rev. Chim., **26**, nr. 7, 1975, p. 605.

O CONCLUZIE UNANIMĂ REZULTATĂ DIN CONVORBIRILE CU PARTICIPANȚI DE PESTE HOTARE LA SALONUL INTERNAȚIONAL AL CHIMIEI—1978

Înaltul nivel competitiv al industriei chimice românești oferă largi posibilități de lărgire și diversificare a schimburilor economice și tehnico-științifice

La încheierea celei de-a doua ediții a Salonului internațional al chimiei, găzduit în perioada 4—12 mai de complexul expozițional din Piața Scînteii, am adresat unor participanți de peste hotare la această manifestare rugămintea de a ne împărtăși opiniile lor privind evoluția relațiilor economice, de colaborare și cooperare în producție și tehnico-științifică în domeniul industriei chimice dintre România și țările sau firmele pe care le reprezintă, perspectivele de dezvoltare și diversificare a acestora.

Iată răspunsurile primite:

Valeri Sopov, directorul pavilionului Uniunii Sovietice: „Faptul că actualele ediții ale Salonului internațional al chimiei și Tîrgului internațional de primăvară au fost inaugurate oficial de președintele României, tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu exprimă semnificativ importanța celor două manifestări economice găzduite de frumoasa capitală a țării dumneavoastră. Referindu-mă la participarea întreprinderilor sovietice de comerț exterior la Salonul internațional al chimiei, trebuie să arăt că oferta bogată, diversificată pe care am prezentat-o cu acest prilej s-a bucurat de aprecierea specialiștilor români, a reprezentanților Ministerului Industriei Chimice din țara dumneavoastră. După cum se știe, conform înțelegerilor stabilite volumul schimburilor reciproce de mărfuri sporește în perioada 1976—1980 cu circa 70 la sută față de cincinalul precedent, depășind 9 miliarde ruble, creșterea la grupa produselor chimice, utilajelor și aparaturii pentru industria chimică fiind și mai dinamică".

Alan Newsome, reprezentantul firmei Imperial Chemical Industries Limited, Anglia:

„De fiecare dată I.C.I. a participat la tîrgurile și expozițiile tehnice organizate la București, dar standurile din acest an la Salonul internațional al chimiei au fost cu mult mai complete. Considerăm că anul 1978 este foarte important pentru dezvoltarea relațiilor dintre firma I.C.I. și întreprinderile românești de comerț exterior, în general pentru amplificarea schimburilor româno-britanice. Din discuțiile pe care le-am avut cu reprezentanții industriei chimice românești s-a desprins cu claritate dorința reciprocă de a dezvolta schimburile de mărfuri deja existente, de a găsi noi posibilități de colaborare și cooperare atît în domeniul producției, cît și al tehnologiilor. Industria chimică românească care s-a dezvoltat extrem de rapid în ultimul deceniu, experiența firmei I.C.I. creează condițiile necesare unei conlucrări în domeniul catalizatorilor, îngrășămintelor și pesticidelor, al maselor plastice și poliuretanilor, al protecției mediului".

Roberto Papini, reprezentantul firmei „Interplastica", Elveția:

„Am avut în cele 9 zile de desfășurare a Salonului internațional al chimiei, cu partenerii români numeroase convorbiri și pot spune că s-au conturat o serie de rezultate pozitive pe linia intensificării și colaborării noastre viitoare. Putem deci afirma că prima noastră participare la Salonul internațional al chimiei, manifestare foarte bine organizată, se soldează cu proiecte interesante, reciproc avantajoase. Firma „Interplastica" în al cărui nomenclator comercial intră mașini pentru prelucrarea maselor plastice, furnizarea de instalații complete pentru bunuri electrocasnice ș.a., are contacte de cîțiva ani cu întreprinderile românești, cum sînt de pildă „Romchim" și „Forexim". Rezultatele cu care s-a încheiat Salonul sînt de natură să adauge noi elemente bunei colaborări existente între firma noastră și partenerii români".

Dieter Reuter, reprezentantul firmei „Merck", R. F. Germania:

„Prezența pentru prima dată a firmei „Merck" la Salonul internațional al chimiei a fost de natură să contribuie la o mai bună cunoaștere a posibilităților de colaborare cu partenerii români. „Merck", una din cele mai mari firme din lume producătoare de reactivi, este un partener tradițional al întreprinderii „Chimimportexport". În ultimii ani, legăturile comerciale bilaterale au cunoscut o evoluție ascendentă și există perspectiva certă a aprofundării acestor relații, în beneficiul reciproc. Schimburile vizează atît exportul, cît și importul. Prin oferta prezentată de întreprinderile românești, produse și tehnologii de un înalt nivel tehnic, în cadrul unor standuri cu o arhitectură și o etalare deosebit de reușite, cît și prin interesul manifestat față de oferta noastră, s-a creat un cadru prielnic perfectării de noi contracte comerciale".

Stanislav Patrich, reprezentantul firmei „Chemapol", Cehoslovacia:

„Între țările noastre se dezvoltă, ca și în alte domenii o fructuoasă colaborare în sectorul chimiei. În urma discuțiilor avute cu partenerii noștri de la „Chimimportexport", „Danubiana", „Petrolexport" s-au conturat deja o serie de noi proiecte, suplimentare protocolului comercial pe anul în curs. Expunînd pentru prima dată la Salonul internațional al chimiei, „Chemapol" s-a bucurat de un deosebit interes din partea specialiștilor, a reprezentanților comerțului exterior românesc, precum și a publicului vizitator. În ceea ce privește manifestarea propriu-zisă, aș vrea să menționez că ea a fost bine organizată, că participarea a fost reprezentativă iar nivelul tehnic al produselor deosebit de ridicat, ca atare suficiente elemente pentru a o încadra în manifestările prestigioase de acest fel".

Louis Drassinover, directorul reprezentanței firmei HOECHST AG, R. F. Germania:

„Am prezentat acum la București o parte din paleta produselor firmei avînd ca temă generală a expoziției noastre creșterea productivității cu ajutorul tehnologiilor și al produselor „Hoechst", care putem afirma că s-a bucurat de un mare interes. Legăturile firmei noastre cu industria românească sînt stabilite cu mulți ani în urmă, volumul schimburilor reciproce crește de la an la an și ceea ce este mai important, perspectivele de a le amplifica și diversifica sînt favorabile. Domeniile de bază ale colaborării sînt coloranți și pigmenți, fibre sintetice texturate și tehnice, produse pentru protecția plantelor, ca și alte domenii ale chimiei organice și anorganice. Am participat de asemenea în ultima vreme la realizarea unor importante instalații pe marile platforme ale chimiei românești de la Craiova, Turnu Măgurele, Tîrgu Mureș, Rîmnicu Vîlcea. Cunosc bine potențialul industriei chimice din România, țară care se numără astăzi printre principalii producători din acest domeniu pe plan mondial, și de aceea sînt sigur că legăturile dintre firma HOECHST și întreprinderile românești specializate se vor dezvolta necontenit. Grupa mixtă de lucru organizată la nivelul Ministerului Industriei Chimice, reprezentanța permanentă a firmei la București, ca și participările la asemenea manifestări economice asigură un cadru favorabil aprofundării proiectelor, încheierii de tranzacții importante".

Maiakr Károlyné, reprezentant al întreprinderii de comerț exterior „Chemolimpex", Ungaria:

„Între „Chemolimpex" și „Chimimportexport" s-au stabilit de mai multă vreme relații bune de colaborare, iar evoluția lor reflectă dezvoltarea pe care a înregistrat-o chimia în țările noastre. Acest lucru este pus în evidență de faptul că în ultimii cinci ani volumul schimburilor reciproce a crescut de cinci ori. Expoziția românească din cadrul Salonului internațional al chimiei ne-a făcut o impresie deosebită, deoarece reunește produse originale, de calitate superioară, la nivel mondial. România și Ungaria fiind două țări vecine și prietene, au posibilități nelimitate în ceea ce privește colaborarea reciproc avantajoasă în acest important domeniu economic, în special la produse cosmetice, detergenți, industria cauciucului".

DAN CONSTANTIN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte conjuncturale în domeniul petrochimiei

Este binecunoscut faptul că volumul producției și al desfacerii produselor petrochimice, precum și gradul de utilizare a capacităților instalate în această ramură sînt condiționate de nivelul cererilor de polimeri. La începutul acestui an, compania vest-germană Hoechst a făcut o analiză a situației conjuncturale în domeniul polimerilor, și a ajuns la următoarele concluzii:

— în țările vest-europene, anul 1978 este al doilea an, succesiv, în care în domeniul industriei de materiale plastice se observă la început un indice redus de utilizare a capacităților de producție și prețuri de livrare reduse, situație ce se va remedia, însă pînă la sfîrșitul anului.

— în anul 1977, consumul de polistiren și de policlorură de vinil a scăzut, în comparație cu anul 1976, cu 2—3%, iar cel de polietilenă de joasă și înaltă presiune a rămas staționar;

— pentru anul 1978 se apreciază că în R.F. Germania consumul de materiale plastice va crește în medie cu 4—5%.

De asemenea, a început să se înregistreze și un proces de reînviorare a prețurilor. Astfel, prețul polipropilenei destinate producției de rafie a crescut de la 0,80 la 1,30 mărci/kg, prețul real care să asigure o rentabilitate corespunzătoare fiind de 1,50 mărci/kg;

— la polietilenă de înaltă presiune, prețul a crescut de la 1,20—1,30 la 1,40 mărci/kg, iar la policlorura de vinil suspensie, de la 1,20—1,25 la 1,45 mărci/kg.

După părerea experților de la compania Hoechst, prețurile sînt încă mici, datorită importului masiv de polimeri în R.F. Germania, din Franța, Italia și din țările est-europene.

Importurile de polimeri în R.F. Germania au atins cifre record în anul 1977, în dauna folosirii capacităților de producție instalate în această țară. Astfel importul de polietilenă de joasă presiune a atins 83 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 25% față de 1976, în situația în care consumul a rămas constant. Importul de polietilenă de înaltă presiune a crescut în 1977 cu 14%, atingînd 390 000 t ceea ce reprezintă între 40 și 50% din consum. Importul de polistiren a atins 250 000 t, înregistrînd o creștere de 20% față de anul 1976 și acoperind 40% din consum. Importul de policlorură de vinil a crescut cu 18%, atingînd 320 000 t, ceea ce reprezintă 30—35% din consumul total.

Datorită acestei situații, în 1977, beneficiile întreprinderilor producătoare de polimeri din R.F. Germania au fost foarte mici. Din același studiu rezultă că în semestrul al doilea al anului 1978, cînd se apreciază că va avea loc o creștere importantă a consumului de polimeri în toate țările exportatoare, precum și în R.F. Germania, gradul de utilizare a capacităților de producție, precum și beneficiile industriei petrochimiei vor spori.

Pentru întreaga producție de produse petrochimice inclusiv monomerii, Asociația industriilor de prelucrare a materialelor plastice din R.F. Germania prevede o creștere de 5% în anul 1978. De asemenea, se prevăd creșteri de prețuri la fibre poliesterice, detergenți, produse cosmetice, adezivi și alte produse chimice care constituie bunuri de larg consum.

În ceea ce privește cauciucul sintetic, experții în acest domeniu apreciază că în anul 1978 creșterea consumului mondial va fi de 3%, respectiv de la 8,4 mil. t în 1977 se va ajunge la 8,8 mil. t. Pentru cauciucul natural, consumul în anul 1978 se prevede a atinge 3,9 mil. t, față de 3,8 mil, t. în anul 1977. Dintre țările mari consumatoare, se întrevede că în S.U.A. în 1978, față de 1977, va avea loc o scădere a consumului de cauciuc sintetic de la 2,5 mil. la 2,49 mil. și de cauciuc natural de la 845 000 t la 835 000 t.

În cadrul unor prognoze de mai lungă durată efectuate de către Institutul internațional al producătorilor de cauciuc sintetic, pentru consumul de cauciucuri sintetice și naturale din S.U.A. și Canada, rezultă că în aceste țări, după scăderea consumului din anul 1978, va urma o redresare a consumului, care va duce la o creștere medie anuală de 3,3% pînă în anul 1983, în raport cu anul 1978, și de numai 2,3% mediu anual pînă în 1988, față de anul 1983. Consumul total de cauciucuri sintetice la nivelul anului 1988 va atinge 3,53 mil. t. față de 3,12 mil. t. în 1983 și de 2,64 mil. t. în anul 1978, iar consumul de cauciucuri naturale vor atinge 11,1 mil. t în 1988, față de 10,1 mil. t în 1983 și față de 884 mii t în 1978. Dacă indicii de creștere a consumului sînt mici, iar raportul dintre cauciucul sintetic și cel natural nu se modifică substanțial (de la 74,9% în 1978 la 76,1% în 1988), în următorii zece ani ponderea industriei de anvelope va scădea de la 63,9% în 1977 la 60% în 1988.

Evoluția producției mondiale de îngrășăminte chimice

Conform datelor statistice publicate de Corporația britanică a sulfului, producția mondială de îngrășăminte cu azot a crescut de la 41 730 mii t N în anul 1974 la 43 531 mii t N în 1975 și, respectiv, la 46 403 mii t N în anul 1976, în timp ce consumul mondial de îngrășăminte cu azot a crescut de la 39 065 mii t N în anul 1974 la 43 001 mii t N în 1975 și, respectiv, 44 472 mii t N în anul 1976 situație în care excedentul de producție față de consum este în continuă scădere.

Pe zone geografice, cea mai mare creștere a producției și cel mai mare volum de producție apare în țările socialiste din răsăritul Europei, unde producția a crescut de la 12 601 mii t N în 1974 la 13 920 mii t N în 1975 și, respectiv, la 14 263 mii t N în 1976. Dezvoltarea rapidă de noi capacități de îngrășăminte cu azot în această regiune a dus la creșterea consumului intern, de la 10 760 mi t N în 1974 la 11 892 mii t în 1975 și, respectiv la 11 873 mii t N în 1976.

Locul al doilea în ceea ce privește volumul producției și cel al consumului îl ocupă America de Nord, unde producția a crescut de la 8 725 mii t N în 1974 la 9 472 mii t în 1975 și, respectiv, la 10 840 mii t N în 1976. În aceeași perioadă, consumul a crescut de la 8 335 mii t N la 9 946 mii t N și, respectiv, la 10 141 mii t N, situație în care America de Nord a depășit în ultimii trei ani țările vest-europene atît din punctul de vedere al volumului producției, cît și din cel al consumului. În aceste țări, evoluția producției de îngrășăminte cu azot a fost de la 9 842 mii t N în 1974 la 9 456 mii t în 1976, cu o inflexiune la 9212 mii t N în anul 1975, iar consumul a crescut de la 7563 mii t N în 1974 la 8 019 mii t în 1975 și, respectiv, 8 700 mii t N în 1976.

O altă zonă importantă din punctul de vedere al producției și consumului de îngrășăminte cu azot este Asia, unde producția a crescut de la 8 453 mii t N în 1974, la 9 032 mii t N în 1975 și, respectiv, 9 749 mii t N în 1976. În ceea ce privește consumul, acesta depășește în mod continuu producția, el evoluînd de la 9 145 mii t N în 1974 la 9 940 mii t N în 1975 și, respectiv, 10 153 mii t N în 1976.

Celelalte zone geografice (America de Sud și Oceania) au un consum de sub un milion tone azot anual, cu excepția Americii Centrale, unde consumul a atins în anul 1976 1 126 mii t, și a Africii, unde consumul a atins 1 310 mii t N, toate aceste zone fiind de fapt, importatoare de îngrășăminte cu azot.

În ceea ce privește producția și consumul mondial de îngrășăminte fosfatice exprimate în mii t P_2O_5 acestea ocupă locul al doilea, după îngrășămintele de azot. Astfel, producția mondială a crescut de la 26 040 mii t în 1974 la 26 326 mii t. în 1975 și, respectiv, la 27 432 mii t în 1976. Consumul mondial de îngrășăminte fosfatice a crescut de la 23 052 mii t în 1974 la 25 217 mii t în 1975 și, respectiv, la 26 592 mii t în 1796 excedentul de producție fiind în continuă scădere.

Pe zone geografice, primul loc în lume din punctul de vedere al volumului producției și consumului, ca și în cazul îngrășămintelor cu azot, îl ocupă țările socialiste din răsăritul Europei. Producția acestora a crescut de la 7 189 mii t în 1974

la 8 033 mii t în 1975 și, respectiv, la 8 337 mii t în 1976, iar consumul de la 7 041 mii t în 1974 la 7 764 mii t în 1975 și, respectiv, la 7 846 mii t în 1976.
Locul al doilea în privința producției îl ocupă America de Nord, locul al treilea, țările vest-europene, iar locul al patrulea, Asia. În ceea ce privește consumul de îngrășăminte fosfatice, locul al doilea îl ocupă țările vest-europene, locul al treilea, America de Nord, iar locul al patrulea, Asia.
În ceea ce privește raportul producție — consum, este de semnalat faptul că în timp ce țările socialiste din răsăritul Europei și America de Nord sînt exportatoare, restul zonelor geografice sînt importatoare de îngrășăminte fosfatice.
Din punct de vedere al volumului producției și al consumului, îngrășămintele potasice ocupă ultimul loc în cadrul celor trei elemente nutritive. Producția mondială, exprimată în mii t K_2O, a crescut de la 23 938 mii t în anul 1974 la 24 871 mii t în 1976, cu o scădere la 23 610 t în anul 1975.
Consumul mondial de îngrășăminte potasice a crescut însă continuu în perioada menționată de la 19 668 mii t în 1974 la 21 191 mii t în 1975 și respectiv la 23 290 mii t în anul 1976, creșterea consumului avînd loc mai rapid decît cea a producției.
Ca și în cazul celorlalte două tipuri de îngrășăminte chimice, pe zone geografice, primul loc în privința producției și consumului îl ocupă țările socialiste din răsăritul Europei, unde producția a crescut continuu de la 9 450 mii t în 1974 la 11 411 mii t în 1976, iar consumul de la 7164 mii t în 1974 la 9 053 mii t în 1976. Locul al doilea în lume îl ocupă America de Nord, cu o producție de 7 844 mii t în 1974 și un consum de 5 551 mii t în același an, locul al treilea țările vest-europene și locul al patrulea Asia, care la nivelul anului 1976 a importat peste un milion tone K_2O.
Restul zonelor geografice au producții și consumuri mult mai mici.
Din examinarea sumară a datelor prezentate rezultă că în ultimii trei ani, cu toată creșterea spectaculoasă a prețurilor hidrocarburilor necesare industriei îngrășămintelor cu azot, pentru sinteza amoniacului, a prețurilor rocilor fosfatice necesare obținerii îngrășămintelor respective, precum și procesele inflaționiste care domină piața capitalistă, producția mondială de îngrășăminte chimice este în continuă creștere, primul loc în lume, în ceea ce privește producția și consumul pe zone geografice, fiind deținut de țările socialiste din răsăritul Europei. Pe plan mondial, atît producția, cît și consumul de îngrășăminte chimice au crescut în anul 1976 cu peste 5% față de o creștere de 2% la producție și de 8% la consum în anul 1975, față de anul 1974.
Din cele trei tipuri de îngrășăminte, cele cu azot au cunoscut un indice de creștere a producției de 7% în 1976, față de 4% în anul 1975. Consumul de îngrășăminte cu azot a crescut însă cu numai 3% în 1976 față de o creștere de 10% în 1975. Producția de îngrășăminte fosfatice a crescut în anul 1976 cu 4% față de o creștere de 1% în anul 1975, iar cea de îngrășăminte fosfatice cu 5% față de 1% în anul 1975. Consumul de îngrășăminte fosfatice a crescut cu 5%, iar cel de îngrășăminte potasice cu 9%, față de anul 1975.

* * *

• tehnico-științifice

O nouă clasă de adsorbanți

Societatea americană Rohm and Haas din Philadelphia a anunțat că a pus la punct fabricarea unei noi clase de adsorbanți sintetici, care pot fi utilizați, în special, la tratarea apei potabile.
Se afirmă că noile materiale ce se prezintă sub formă solidă au proprietăți adsorbante care se încadrează între cele ale cărbunelui activ și ale polimerilor adsorbanți. Dintre caracteristicile fizice mai importante se menționează: rezistența la sfărîmare, 3 kg/particulă, suprafața specifică, 350—500 m^2/g; densitatea, 596—694 kg/m^3, volumul porilor, 0,34—0,58 cm^3/g.
Experimentările efectuate de firma producătoare au arătat că aceste produse sînt deosebit de eficiente în ceea ce privește îndepărtarea hidrocarburilor clorurate prezente în apă în cantități mici. Astfel, la recuperarea cloroformului au fost de circa patru ori mai eficiente decît cărbunele activ.
Se menționează că regenerarea este flexibilă și ușoară, putîndu-se realiza, în funcție de materialul adsorbit, fie cu solvenți, acizi sau baze, fie cu vapori de apă.

Piroliza deșeurilor industriale

Societatea vest-germană Veba-Chemie AG a elaborat o nouă tehnică de convertire a diferitelor tipuri de deșeuri solide în metale ce se pot recicla, materii prime pentru industria chimică, gaze combustibile, cocs.
Cercetările efectuate într-o instalație-pilot cu o capacitate de 2 t/h, amplasată la Bochum, au furnizat datele necesare realizării pînă în 1980, la Herten, în regiunea Rinului, a unui centru pentru tratarea deșeurilor solide, care va costa 78 mil. dolari.
Pilotul de la Bochum a prelucrat șlamuri acide, anvelope uzate, materiale plastice din industria de autovehicule.
Deșeurile sînt încălzite într-un tambur de piroliză timp de 15 min, la 700°C. Reziduurile solide, constînd în principal din metal și cărbune, sînt evacuate pe la gura tamburului direct într-o baie de apă, în timp ce gazele rezultate, după o spălare adecvată, sînt folosite drept combustibil la piroliză.

Pot fi folosiți solvenții organici la recuperarea uraniului din roci fosfatice de calitate inferioară ?

Pentru a da un răspuns la acestă întrebare, societatea americană TVA, prin Centrul său de dezvoltare a îngrășămintelor de la Muscle Shoals — Alabama, a planificat realizarea unui program de cercetare. În acest scop va încerca să adapteze procedeul DEPA-TOPO, pus la punct de Oak Ridge National Laboratory, pentru condițiile cînd se folosesc roci fosfatice cu un conținut ridicat de impurități.
Conform tehnologiei menționate, uraniul este mai întîi extras și stripat, și apoi este supus tratamentelor potrivite pentru schimbarea valenței. În final, acesta se precipită cu carbonat de sodiu și calcinează la U_3O_8.
În prezent, procedeul privind recuperarea uraniului din roci fosfatice de calitate superioară este aplicat de firmele Freeport Minerals Corp., care construiește în cadrul complexului de la Uncle Sam o instalație de 690 000 lb/an U_3O_8, și Wyoming Mineral Corp., care, de asemenea, realizează una similară la Bartow — Florida.
Conform celor afirmate de TVA, impuritățile din rocă, și anume: fierul, aluminiul, magneziul și carbonații, ridică probleme privind separarea uraniului din acid. Scopul principal al cercetării îl constituie stabilirea unui procedeu capabil să conducă la un acid fosforic limpede.

Noi tipuri de celule pentru electroliză

Societatea olandeză Akzo Zout Chemie a dat în exploatare industrială, fără nici un fel de greutăți, un nou tip de celule, care aplică tehnica „electrolizei în pat fluidizat". Aceasta face posibilă extragerea metalelor grele, prezente sub formă de săruri, din orice soluție reziduală, oricît de diluată ar fi. Mercurul, cuprul și cadmiul sînt extrase cu randamente foarte ridicate, astfel încît noua tehnică poate fi aplicată și la fabricarea acestora, nu numai la recuperare.
Inițial, noul sistem a fost descoperit în Anglia în cadrul universității de la Newcastle și constă, în principiu, dintr-o celulă de electroliză al cărui catod este format dintr-o serie de bile metalice cu

diametrul de un milimetru, suspendate într-un curent de lichid dielectric. Metalul este precipitat pe sferele metalice și apoi se desprinde și cade la baza celulei. Acest nou tip de celule sînt în funcțiune în cadrul instalației de electroliză de la Hengelo, pentru controlul emisiei de mercur. Enka Glanzstoff, intenționează să folosească o asemenea celulă la fabricarea membranelor pe platforma de la Wuppertal. De asemenea, în prezent se studiază posibilitatea introducerii acestora și la electroliza zincului.

Fabrică de metanol din lignit

Cincisprezece societăți de electricitate din S.U.A. au comandat firmei de inginerie Wentworth Brothers Inc. din Cincinatti un studiu de fezabilitate privind construirea unei fabrici de metanol, care să folosească drept materie primă lignitul, urmînd ca produsul finit să fie utilizat la producerea curentului electric. Această instalație, în care se vor investi 1,5 mrd. dolari, va fi cea mai mare unitate din lume pentru gazificarea cărbunilor și va fi amplasată în Dakota de nord, în apropierea minelor de lignit Capacitatea de producție va fi 27 mil.t/zi metanol, cantitate suficientă pentru generarea curentului electric consumat zilnic de o localitate cu două milioane locuitori.

Fabrică plutitoare

Societatea niponă Ishikawajima Harima Heavy Industries (I.H.I) a terminat construirea, în candul șantierului naval de la Kure, a celor două platforme care vor transporta pe Jari River — bazinul inferior al Amazonului — prima fabrică plutitoare de celuloză. Pe una din platforme se va monta fabrica propriu-zisă, iar pe a doua — uzina electrică, care va asigura energia necesară. Fiecare are o suprafață de $220 \times 230 \times 45$ m și o adîncime de 14,5 m.

Procedeul Nippon Soda de fabricare a benzaldehidei

Nippon Soda aplică la scară semiindustrială, pe platforma de la Chiba, un nou procedeu de fabricare a benzaldehidei, pe care l-a pus la punct în colaborare cu National Chemical Laboratory for Industry și Sanko Chemical Industry. Metoda, care permite obținerea unui important intermediar necesar fabricării insecticidelor în Japonia, constă în oxidarea în fază lichidă a toluenului la *m*-fenoxibenzilalcool, un component de bază în sinteza piretroizilor.

Oxidarea toluenului în prezența unui solvent și a catalizatorului preparat special permite obținerea la presiune moderată a benzaldehidei sau a alcoolului.

Procedeul evită formarea acidului benzencarboxilic și a acidului ftalic, care rezultă în cazul metodelor convenționale de oxidare cu aer a toluenului și xilenului.

Conform patentelor depuse, fabricarea *m*-fenoxibenzaldehidei și alcoolului include următoarele faze: clorurarea *m*-fenoxitoluenului, urmată de hidroliza la alcool, hidrogenarea la presiune ridicată a acidului *m*-fenoxicarboxilic obținut din toluen; condensarea *m*-bromobenzaldehidei și fenolatului de sodiu și condensarea *m*-hidroxibenzilalcoolului cu bromobenzen.

* * *

• cooperare - dezvoltare

În următorii șase ani, în Mexic s-a planificat construirea a treisprezece noi instalații de îngrășăminte care să producă în total 1,225 mil. t/an, ceea ce va permite economisirea anuală a 800 mil. dolari, ca urmare a reducerii importului de îngrășăminte.

La baza programului va sta dezvoltarea producției de amoniac de către societatea petrolieră de stat Petroleos Mexicanos (Pemex), care recent a dat în funcțiune — la Cosoleacque — două fabrici de cîte 1500 t/zi fiecare, iar la Salamanca, una de 1000 t/zi. De asemenea se vor mai construi încă patru noi instalații de cîte 1500 t/zi fiecare.

Se estimează că în perioada 1977—1982 Mexicul va consuma 24,2 mil. t îngrășăminte solide, din care numai 19 mil. t se vor produce în țară, restul urmînd a se importa și pentru care, la prețul actual, va trebui să cheltuiască 528 mil. dolari. În ceea ce privește îngrășămintele cu fosfor, acestea se vor fabrica pornind de la fosforita indigenă care se găsește în cantitate mare în Baja California (La Paz).

★

Societatea engleză I.C.I. a dat în funcțiune o instalație pentru producerea elastomerilor poliuretanici comercializați sub denumirea de Daltomold. Aceasta are o capacitate anuală de 5000 t și este amplasată în cadrul complexului de la Rozenburg — Olanda. Produsul finit, care se poate prelucra prin extrudere sau modelare, se utilizează în construcție, industria de automobile etc.

★

Societatea Herculles și societățile nipone Nippon Zeon și Osaka Soda construiesc în comun, în Japonia, o instalație experimentală care să producă cauciuc pe bază de epiclorhidrină. Aceasta va avea o capacitate de 1000 t/an și va costa 400 mil. yeni. Darea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul acestui an.

★

Pentru a satisface necesarul mereu crescînd de fibre de alumină, denumită Saffil, al S.U.A., Europei de vest și Japoniei, Societatea I.C.I. va investi 7 mil. lire pentru construirea unei noi fabrici. Producția de Saffil a început în martie 1974, beneficiul realizat pînă în 1976 fiind de 1 mil. lire. Prin darea în funcțiune, în a doua jumătate a anului 1979, a acestei noi unități, producția de fibre de alumină rezistente la temperatură ridicată se va dubla. În prezent, 70% din produsul finit se exportă, din care 45% în S.U.A.

★

Air Producto Ltd. proiectează și construiește pentru B.P. Chemicals o instalație de separare criogenică, care urmează să producă hidrogen și monooxid de carbon de mare puritate, la o capacitate zilnică de 325 t CO. Acesta din urmă se va utiliza împreună cu metanolul la fabricarea acidului acetic, după procedeul Monsanto, într-o instalație de 150 000 t/an, care urmează a fi amplasată la Hull și va costa 55 mil. lire. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1979.

★

Societățile Zimmer și Davy Powergas au semnat cu întreprinderea iugoslavă de stat Invest-Import un contract în valoare de 23 mil. D.M. privind livrarea unei instalații de PVC. Aceasta va fi amplasată în cadrul complexului Hemijska Industrija Zorka de la Sabac și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1979.

Fabrica va lucra după procedeul Diamond Shamrock, care utilizează cel mai mare reactor, capabil să producă 40 000 t/an PVC suspensie.

★

Shell Chemical a hotărît să investească peste 500 mil. dolari pentru construirea celui de-al doilea mare complex de olefine și produse aromatice din S.U.A. Acesta va fi amplasat la Norco, statul Louisiana, și va începe să producă din 1981, 680 000 t/an etilenă, 453 000 t/an propilenă, 227 000 t/an butadienă și 40 mil. galoni/an benzen. Ingineria de proces va fi asigurată de Pullman Kellogg și Foster Wheeler. Peste două treimi din produsele noului complex vor fi utilizate pe aceeași platformă, restul fiind disponibile pentru alți consumatori.

noutăți pe meridiane

★

Akzo Zout Chemie intenționează să construiască la Delfzijl Olanda o fabrică ce urmează să producă sodă caustică sub formă de perle și care va costa 12 mil. guldeni. Aceasta va avea o capacitate anuală de 40 000 t și va începe să producă la jumătatea anului 1979. În prezent, se fabrică sodă caustică sub formă de fulgi, care se ambalează în saci de 25 kg sau în butoaie de 40 kg. Se afirmă, că soda sub formă de perle prezintă avantaje în ceea ce privește îmbunătățirea proprietăților de depozitare, manipulare și transport.

★

Ca urmare a cererii mereu crescînde de pentasulfură de fosfor, societatea Montedison a hotărît să-și modernizeze instalația de 27 000 t/an de la Sauget, Illinois. De asemenea, de curînd s-a terminat și dezvoltarea fabricii de la Anniston — Alabama, care și-a mărit producția de la 11 000 la 22 000 t/an.

★

De curînd, societatea Davy Powergas a pus în funcțiune cea de-a treia instalație de anhidridă ftalică construită pentru societatea braziliană Compahnia de Industrias Quimicas do Noreste. Instalația, amplasată în statul brazilian Bahia, are o capacitate de 13 200 t/an și folosește ca materie primă *o*-xilenul. Conform obligațiilor contractuale, Davy Powergas a răspuns de ingineria de proces, inclusiv de proiectare, livrarea unor utilaje speciale, precum și de asistența tehnică la montaj și darea în funcțiune. Fabrica lucrează după procedeul von Heyden.

★

Societatea niponă Mitsui Petrochemical construiește pentru societatea mexicană de stat Petroleos Mexicanos o instalație care va produce anual 100 000 t polipropilenă după un procedeu propriu. Aceasta va fi amplasată la Allenda, statul Veracruz, fiind prima unitate de acest fel din țară. Noua instalație face parte dintr-un mare complex petrochimic planificat să se construiască în Mexic, cea mai mare unitate din cadrul acestuia fiind fabrica de etilenă, cu o capacitate anuală de 500 000 t.
Intrarea în funcțiune este planificată pentru începutul anului 1981.

★

Carus Chemical, cel mai mare producător mondial de permanganat de potasiu, a hotărît ca pînă la sfîrșitul acestui an să dubleze producția instalației de la La Salle — Illinois, care în final va ajunge la 14 000 t/an. Această decizie a fost luată ca urmare a cererii mereu crescînde de permanganat care urmează să fie utilizat pentru: tratarea apelor, controlul poluării, tratarea deșeurilor industriale, în diverse procese chimice.

★

În Statele Unite, la Muskegon County — Michigan, societatea Sun Chemical a început construirea celui mai mare complex pentru producția pigmenților organici. Capacitatea totală a acestuia va fi de 10 000 t/an și va costa 30 mil. dolari. Pînă în 1979 vor fi gata instalația de pigmenți galbeni, care va produce anual 2500 t, precum și laboratoarele și clădirea administrativă. În următorii trei ani se vor realiza și fabricile de quinacridonă, ftalo-albastru și verde, precum și cea de intermediari.

★

* * *

din țările socialiste

Uniunea Sovietică

În anul 1977, producția industriei chimice a marcat o creștere de 7% față de anul 1976. Producția de îngrășăminte chimice a atins 96,7 mil. t. În anul 1977, agricultura a primit 77 mil. t îngrășăminte, cu 2 mil. t mai mult decît în anul 1976, precum și 2,8 mil. adaosuri nutritive, respectiv cu 53 000 t mai mult decît în anul 1976. În cursul anului 1977 au fost puse în funcțiune importante capacități de producție în toate subramurile industriei chimice. Astfel, numai în domeniul materialelor plastice și al rășinilor sintetice s-au pus în funcțiune capacități noi de producție echivalente unei producții anuale de 103 000 t, iar în cel al fibrelor chimice, capacități noi de producție echivalente unei producții anuale de 87 500 t. În sectorul de îngrășăminte s-au pus în funcțiune noi combinate, la Balakovo și Ionava.

Producția principalelor produse chimice realizate în 1977, și indicele de creștere a producției în raport cu producția realizată în 1976 sînt următoarele:

Îngrășăminte minerale, t	96 700 000	+5%
Antidăunători, t	487 000	+4%
Sodă, t	4 900 000	+0,7%
Sodă caustică, t	2 700 000	+2%
Acid sulfuric, t	21 100 000	+5%
Materiale plastice, t	3 300 000	+8%
Fibre chimice, t	1 088 000	+7%
Detergenți sintetici, t	825 000	—
Țiței brut, inclusiv gaze condensate, t	546 000 000	+5%
Gaze naturale, mrd m^3	346	+8%

În Uniunea Sovietică sînt în curs de montaj două mari instalații pentru separarea hidrocarburilor aromatice, una la Ufa, în Başkiria, și cealaltă la Omsk, în Siberia occidentală. Fiecare din cele două instalații, identice din punctul de vedere al capacității de producție, sînt destinate prelucrării benzinei brute, în vederea asigurării cu materii prime a industriei de fibre poliesterice.

Aceste instalații sînt realizate în colaborare cu firma franceză Technip, achitarea furniturii estimate la 2,5 mrd. franci francezi urmînd a fi făcută prin livrare de produse rezultate. Fiecare din cele două instalații dispune de următoarele capacități:

— 165 000 t/an paraxilen, cu o puritate minimă de 99,5%;
— 165 000 t/an ortoxilen, cu o puritate minimă de 99%;
— 125 000 t/an benzen, cu un punct de solidificare minim de 5,4°C.

Tehnologia folosită este pusă la dispoziție de firma nord-americană U.O.P., și ca instalație-cheie furnitura cuprinde o instalație de reformare catalitică cu regenerare continuă, cu o capacitate de producție de 900 000 t/an.
Cele două unități ce constituie obiectul furniturii au în componenta lor următoarele instalații

— de fracționare a gazolinei;
— de hidrodesulfurare a materiei prime ce vine de la reformarea catalitică;
— de reformare catalitică prin procedeul Platforming U.O.P.;
— de fracționare a reformatului și de extracție a aromaticelor prin procedeul Sulfolan — Shell;
— de dezalchilare termică a toluenului la benzen;
— de conversie a toluenului și a fracțiunii C9 în benzen și xileni prin procedeul Tatoray — U.O.P.;

— de izomerizare a xilenilor prin procedeul Isomar UOP;
— de fracționare a benzenului și a toluenului;
— de fracționare a xilenilor.

Potrivit contractului se vor livra a circa 71 000 t utilaj, din care 59 000 t din Franța și circa 12 000 t din Italia. De asemenea, achitarea furniturii se va face în proporție de 4/5 cu țiței brut și produse petroliere și numai în proporție de 1/5 cu produse aromatice.

★

În Uniunea Sovietică se prevede construirea, cu concursul unor firme italiene, a unei instalații de acrilonitril, a unei instalații de fibre acrilice și a unei instalații de caprolactamă. De asemenea, se preconizează construirea unei instalații de detergenți cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și a unei instalații de coloranți organici de sinteză cu o capacitate de producție de 4 000 t/an.

★

La Tomsk se prevede construirea unuia dintre cele mai mari complexe petrochimice din lume, care va valorifica pe cale petrochimică producția unei rafinării cu o capacitate de prelucrare de 10 mil. t țiței/an.
În principiu, noul complex va dispune de două instalații de piroliză avînd o capacitate de producție de cîte 450 000 t/an etilenă fiecare și instalații pentru separarea aromaticelor, o instalație de polietilenă de 400 000 t/an, o instalație de dicloretan de 300 000 t/an, o instalație de policlorură de vinil de 250 000 t/an, o instalație de etilenoxid de 300 000 t/an și una de polipropilenă de 100 000 t/an.

★

În apropiere de Taşkent se construiește o instalație de acid sulfuric oleum cu o capacitate de producție de 950 t/zi, care va deservi o instalație de caprolactamă de 80 000 t/an. Instalația va produce două tipuri de oleum, și anume unul cu 65% SO_3 și al doilea cu 21,5% SO_3.

★

În cadrul dezvoltării producției de detergenți se preconizează construirea, în cooperare cu cîteva firme vest-europene, a unei instalații de alchilfenoli cu o capacitate de producție de 100 000 t/an și a uneia de alfa-olefine cu o capacitate de producție de 75 000 t/an.
Pe aceeași platformă sînt în curs de montaj o instalație de etilenoxid cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și o instalație de agenți tensioactivi etoxilați cu o capacitate de producție de 250 000 t/an.
În colaborare cu compania japoneză Asahi, în Uniunea Sovietică se construiesc trei instalații pentru obținerea benzenului, fiecare cu o capacitate de producție de 120 000 t/an. Tehnologia folosită este procedeul Detol al companiei Houdry.
În ceea ce privește producția de clor, în Uniunea Sovietică se prevăd puternice dezvoltări de capacități pentru ca în anul 1980 să se ajungă la o producție de 3 mil, t, față de 2,3 mil. t în acest an.
În acest sens se vor crea noi instalații în Siberia și la Irkuțk. Pînă în prezent, instalațiile de electroliză dispuneau de capacități variind între 250 și 300 mii t clor/an, dar specialiștii sovietici, pe baza cercetărilor și experimentărilor făcute, preconizează construirea unor instalații de electroliză cu capacități de producție de 1 mil. t clor/an. De asemenea, se preconizează construirea unor instalații de clorură de vinil pornind de la etilenă, cu capacități de producție anuală de 300 pînă la 400 mii t. Totodată se prevede crearea de noi capacități de producție pentru percloretilenă, metil-cloroform și alte produse clorurate.

Dezvoltarea industriei petrochimice în R. S. F. Iugoslavia

Dezvoltarea întregii economii a generat, în ultimii ani, o creștere substanțială a consumului de produse chimice și îndeosebi petrochimice, pentru a cărui acoperire s-a recurs la import. Astfel, în anul 1976, volumul total al importului de produse chimice și petrochimice a atins 1,1 mrd. dolari, din care 790 mil. dolari produse chimice. Dintre acestea, 84% au reprezentat valoarea importului de produse organice.

Reducerea volumului importurilor de produse chimice și, în mod deosebit, de produse petrochimice se realizează în cadrul unui amplu program de dezvoltare a acestei ramuri. În acest scop se află în curs de construcție o amplă rețea de conducte pentru transportul a 24 mil. t țiței/an din Kuweit și Libia, din portul Rijeka, amplasat în nordul Mării Adriatice, la rafinăriile de la Sisak, Bosanki Brod, Novi Sád, Pancevo și Lendowa. Costul acestei rețele de conducte este de 400 mil. dolari. Paralel s-a construit o conductă cu o capacitate de transport de 10 mil. t țiței/an tot din Rijeka, care va deservi Ungaria și Cehoslovacia.
Pe ansamblu, această amplă rețea de conducte dispune de următoarele capacități de transport:

— Rijeka — Sisak — 178 km, 34 mil. t/an, din care rafinăria de la Sisak urmează să fie alimentată cu 8 mil. t țiței/an.
— Sisak — Vîrje — 107 km, 12 mil. t/an, din care o ramificație de 73 km. transportă 2 mil. t/an la Lendava, iar cea de-a doua ramificație, cu o capacitate de transport de 10 mil. t/an, părăsește teritoriul Iugoslaviei pe la Gola, pentru a alimenta Ungaria și Cehoslovacia.
— Sisak — Bosanki Brod — 143 km, 14 mil. t/an, alimentează rafinăria de la Bosanki Brod cu 5 mil. t țiței/an, și apoi continuă, pe o lungime de 160 km, pînă la Novi Sád, unde alimentează rafinăria cu 3 mil. t/an. De la Novi Sád, conducta se prelungește cu 90 km, pînă la rafinăria de la Pancevo, pentru a o alimenta cu 6 mil. t țiței/an.

Paralel cu această amplă rețea de alimentare, se dezvoltă rapid și capacitățile de prelucrare ale rafinăriilor astfel încît în anul 1980 capacitatea de prelucrare totală va atinge 22 mil. t țiței/an.
În ceea ce privește industria petrochimică, aceasta se dezvoltă paralel cu cea de prelucrare a țițeiului din rafinării, astfel încît la nivelul anului 1982 producția de produse petrochimice să fie comparabilă cu cea a celor mai dezvoltate țări europene.
Pentru a se putea aprecia corect dimensiunile acestui proces de dezvoltare, trebuie să se arate că în timp ce în anul 1977 întreaga producție de etilenă a Iugoslaviei atingea 23 000 t, în anul 1982 aceasta va depăși 700 000 t.
Dintre principalele dezvoltări prevăzute în cadrul acestui amplu program ce se desfășoară în perioada 1977—1982, trebuie de menționat un mare complex de olefine, care se construiește pe o insulă de lîngă portul Rijeka, în colaborare cu compania Dow Chemicals, cu un volum de investiții estimat la 700 mil. dolari și care va ocupa inițial o suprafață de 130 ha., cu posibilități de extindere în viitor pînă la 450 ha. Instalațiile din cadrul acestui complex vor fi puse în funcțiune în trei etape, și anume:

1979	— clorură de vinil monomer	200 000 t/an
	— polietilenă de joasă densitate	70 000 t/an
	— dicloretilenă	150 000 t/an
1980	— polietilenă de înaltă densitate	50 000 t/an
	— stiren	200 000 t/an
1982	— etilenă	400 000 t/an
	— propilenă	185 000 t/an
	— etilbenzen	240 000 t/an
	— benzen	200 000 t/an

În cadrul cooperării, compania Dow Chemicals trebuie să asigure materiile prime necesare punerii în funcțiune a instalațiilor din primele două etape, în timp ce pentru etapa a treia rafinăriile de la Rijeka și Sisak vor asigura necesarul de benzină de piroliză și de combustibil. Tot în cadrul acestei cooperări se prevede ca compania Dow Chemicals să preia de la rafinăria din Rijeka, care va produce 70 000 t/an benzen, 60 000 t/an toluen, 50 000 t/an paraxilen, 17 000 t/an ortoxilen și 12 000 t/an etilbenzen pe baza procedeului UOP, 50 000 t/an benzen pentru alimentarea unor instalații proprii din Europa.
Din producția complexului petrochimic de lîngă portul Rijeka se prevede a se exporta circa 30%, restul producției urmînd a fi folosită pe plan intern.
În afara acestui complex, mai sînt prevăzute investiții pentru obiective petrochimice la Sisak, circa 400 mil. dolari, la Kutina, circa 500 mil. dolari, precum și altele.
La Zagreb, instalațiile petrochimice dispun în prezent de următoarele capacități de producție: 35 000 t/an polietilenă

de joasă densitate și 14 000 t/an polistiren. În curs de construcție se află o nouă instalație de 50.000 t/an polietilenă și o instalație de 35 000 t/an polistiren. O instalație de polipropilenă de 50 000 t/an urmează a fi construită la Zagreb sau la Rijeka.

La Split se vor prelua cele 110 000 t/an clorură de vinil monomer care se vor produce la Rijeka. În prezent, la Split, se produc 35 000 t/an policlorură de vinil utilizîndu-se monomer din import și se construiește cu concursul firmei Uhde o instalație pentru producerea a 25 000 t/an policlorură de vinil emulsie. O altă instalație de policlorură de vinil suspensie, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an, se va construi, de asemenea, la Split.

La Kopar se construiește o instalație de 15 000 t/an anhidridă ftalică, care va fi extinsă la 30 000 t/an, folosind procedeul BASF.

La Zadar se află în funcțiune o instalație de policlorură de vinil cu o capacitate de producție de 32 000 t/an, care se va extinde cu încă 36 000 t/an, folosind monomer de la Rijeka.

Combinatul petrochimic de la Kutina va cunoaște în anii următori cel mai mare program de investiții. Printre noile instalații ce urmează a fi construite și puse în funcțiune figurează instalații de acid sulfuric cu o capacitate totală de 500 000 t/an, o instalație de acid fosforic cu o capacitate de producție de 165 000 t/an, o instalație de acid azotic de 150 000 t/an, o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de 165 000 t/an, precum și instalații de fosfat monoamoniacal și de îngrășăminte granulate NPK cu o capacitate totală de 500 000 t/an. Toate aceste instalații sînt proiectate de firma engleză Davy Powergas. Pentru asigurarea funcționării instalațiilor de îngrășăminte se construiesc o instalație de amoniac de 450 000 t/an prin procedeul Kellog ce urmează a fi livrată de firma franceză Creusot — Loire, precum și o instalație de uree de 500 000 t/an prin procedeul Stamicarbon, care urmează a fi proiectată de compania Kellog — Olanda. Aceste două instalații vor costa 85 mil. dolari.

Complexul de îngrășăminte de la Kutina a fost pus în funcțiune în anul 1968 și dispune de o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 215 000 t/an, o instalație de uree de 100 000 t/an, o instalație de acid azotic de 265 000 t/an, o instalație de azotat de calciu și amoniu de 200000 t/an, precum și o instalație de îngrășăminte complexe de 400 000 t/an.

Prin noile dezvoltări prevăzute, complexul de la Kutina va aproviziona cu îngrășăminte Croația, Slovenia, Bosnia și Herțegovina.

Ca urmare a acestor dezvoltări, consumul de îngrășăminte al Iugoslavei va crește de la 360 000 t/an în 1975 la 720 000 t/an, în 1980, cel de P_2O_5 de la 197 000 t în anul 1975 la 440 000 t în anul 1980 și, respectiv, de K_2O de la 163 000 t în 1975 la 400 000 t în 1980.

Tot la Kutina se află singura fabrică de negru de fum din Iugoslavia, care dispune de o capacitate de producție de 20 000 t/an. În acest an, a început, pe același amplasament, construcția unei noi instalații de negru de fum cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, folosind procedeul Litwin — Franța.

La Lendava se prevede construirea unei instalații de metanol cu o capacitate de producție de 165 000 t/an, pe baza tehnologiei pusă la punct de compania vest-germană Lurgi. Această instalație va folosi ca materie primă gazele naturale aduse din Uniunea Sovietică cu ajutorul unei conducte care vine prin Austria. La Lendava metanolul va fi utilizat la fabricarea formaldehidei. La o capacitate de producție existentă de 60 000 t/an s-a mai adăugat o instalație cu o capacitate identică, care a fost construită cu concursul firmei Speichim — Franța și care va prelua întreaga producție de metanol.

La Pazin se construiește o instalație de fibre poliesterice cu o capacitate de producție de 6 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1980. De asemenea, se preconizează construirea unei instalații de 20 000 t/an etilenoxid și a unei instalații de 40 000 t/an etilenglicol.

În ceea ce privește fibrele poliesterice, se prevăd a se construi noi instalații la Zagreb și Prizren, de 5 500 și, respectiv, 18 000 t/an. Aceste instalații se adaugă la cea de la Scoplie, care produce 12 000 t/an fibre și 2 000 t/an fire, prin procedeul Chemtex, folosind ca materie primă dimetiltereftalatul.

La Sisak, în afara complexului de obținere a hidrocarburilor aromatice care se construiește cu concursul grupului britanic Foster Wheeler și care va produce 100 000 t/an benzen, 80 000 t/an toluen, 73 000 t/an paraxilen și 55 000 t/an ortoxilen, se prevede construirea unei noi instalații de butadienă cu o capacitate de producție de 55 000 t/an. Pentru obținerea butadienei, materia primă va fi asigurată de Centrul petrochimic de la Rijeka. Pe baza producției de butadienă, în anul 1980 se va pune în funcțiune la Sisak prima instalație de cauciuc butadienstirenic, cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, în anul 1980. În anul 1982 se va pune în funcțiune cea de a doua instalație de cauciuc sintetic, tot de 40 000 t/an.

În ceea ce privește producția de materii prime pentru fibrele poliesterice, la Sisak — se prevedea inițial construirea unei mari instalații de dimetiltereftalat, dar în ultimul timp se preconizează construirea în locul acesteia a unei instalații de acid tereftalic de 50 000 t/an. Oricum, o decizie definitivă în această problemă nu a fost încă luată.

La Zagreb, în cadrul programului de dezvoltare a petrochimiei, se prevede construirea unei instalații de piroliză cu o capacitate de producție de 90 000 t/an etilenă. Pentru o instalație de 2 — etilhexanol, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an, prevăzută, de asemenea, a se construi în această perioadă, nu s-a ales încă amplasamentul definitiv. Pe baza producției de oxoalcooli ce se va realiza, se vor construi două instalații de dioctilftalat de cîte 20 000 t/an fiecare, una la Split și una la Kopar. De asemenea se prevede extinderea capacităților de producție a celor două instalații.

Alte obiective de investiții importante în domeniul industriei chimice se întrevăd a se realiza la Pancevo, unde în anul 1962 a fost pus în funcțiune un mare complex de îngrășăminte, care a fost extins în 1969 la o capacitate de producție de 400 000 t/an azotat de calciu și amoniu, 250 000 t/an îngrășăminte complexe și 100 000 t/an uree. Acest combinat își dublează în prezent capacitățile de producție, volumul investițiilor fiind estimat la 2 mrd dinari.

Tot la Zagreb se construiește o instalație de piroliză de 200 000 t/an, cu concursul companiei Stone — Webster, o instalație de polietilenă de înaltă densitate de 50 000 t/an, o instalație de policlorură de vinil cu o capacitate de producție de 40 000 t/an și o instalație de polietilenă de joasă densitate de 45 000 t/an. La Kikinda, în Voivodina, se află în curs de construcție o instalație de metanol de 200 000 t/an și o instalație de acid acetic de 100 000 t/an, folosindu-se ca materie primă gazele naturale din această zonă. Pe același amplasament se prevede construirea unei instalații de acetat de vinil și de esteri ai acidului acetic, cu o capacitate de producție totală de 90 000 t/an.

Tot în Voivodina se construiește al doilea complex de cauciuc butadienstirenic, în două etape, prima, de 40 000 t/an, pînă în anul 1980 și a doua, imediat după aceea.

Ca urmare a acestor dezvoltări, față de consumul principalelor produse chimice realizat în 1975 și exprimat în tone, producția în anul 1980 va cunoaște următoarele niveluri:

	1975 (t)	1980 (t)
— produse alcaline	410 000	720 000
— îngrășăminte cu azot (N)	420 000	900 000
— îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	220 000	500 000
— materiale plastice	320 000	680 000
— fibre sintetice	88 000	180 000
— cauciuc sintetic	39 000	100 000
— medicamente (miliarde dinari)	2,8	6,7

Dacă în anul 1975, din consumul total de produse chimice al Iugoslaviei, numai 60% se realizau în întreprinderi proprii, restul de 40% fiind procurat din import, la nivelul anului 1980 se preconizează ca industria chimică iugoslavă să asigure în totalitate necesarul de produse chimice al țării, anumite produse ce nu se vor realiza urmînd a fi importate în compensație cu exportul de produse chimice care se vor realiza în noile instalații.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Determinarea momentelor de dipol în funcţie de valorile gradului de polarizare a soluţiilor. Se propune o nouă formulă pentru determinarea valorilor polarizării moleculare de dipol a soluţiilor diluate, cu ajutorul căreia se pot calcula momentele de dipol ale unor molecule. Formula a fost verificată experimental prin determinarea momentului de dipol al moleculelor de brombenzen şi benzonitril în diferiţi solvenţi (hexan, ciclohexan, benzen, toluen, tetraclorura de carbon, sulfură de carbon), obţinîndu-se o bună concordanţă cu datele teoretice.

Tarevskaia, M. N. şi Tarevski, N. A., J. Fiz. Him., **52**, nr. 1, ian. 1978, p. 139—142.

Un studiu al metodei Osterberg-Sarkar-Kruck pentru evaluarea concentraţiilor de metal liber şi de ligand liber în soluţii cu echilibru complex. S-a studiat metoda elaborată de Osterberg, Sarkar şi Kruck pentru obţinerea, din date de titrări ale *p*H-lui, concentraţiile de ioni liberi în soluţii care implică echilibre complexe, în scopul stabilirii condiţiilor în care metoda furnizează valori precise pentru concentraţiile de liganzi liberi şi de metale libere în sisteme conţinînd o varietate de complecşi, inclusiv complecşi de liganzi protonaţi, hidroxilaţi şi micşti şi complecşi polinucleari. S-au utilizat date de titrări simulate, astfel încît să se cunoască valorile reale ale concentraţiilor de liganzi liberi şi de metale libere. Se descriu metode de calcul pentru fiecare din etapele de evaluare a datelor, inclusiv metodele de extragere a informaţiilor privind stoechiometria complecşilor pornind numai de la informaţiile furnizate de această metodă. Se iau în consideraţie şi efectele diverselor erori sistematice şi aleatorii.

Guevremont, R. şi Rabenstein, D. L., Can. J. Chem., **55**, nr. 24, 15 dec. 1977, p. 4211—4221.

Spectrul de conductibilitate pentru caracterizarea unor sisteme de emulsii. O metodă pentru cercetarea intensităţii unor sisteme polifazice. Caracterizarea sistemelor de emulsii se face astăzi în special după viscozităţi, proprietăţi reologice, grade penetrometrice, repartiţie de faze şi mărimi de picături. Măsurătorile aferente dau însă numai informaţii parţiale sau sînt foarte laborioase. În căutarea unui procedeu adecvat pentru cercetarea rapidă şi specifică a calităţii emulsiilor, autorii şi-au îndreptat atenţia asupra conductibilităţii specifice a acestora. Măsurătorile continue a conductibilităţii electrice, compensate de temperatură, au fost efectuate la tensiune scăzută şi frecvenţă medie, sub o creştere continuă de temperatură. Curbele rezultate se numesc spectre de conductibilitate. Un asemenea spectru este discutat mai pe larg în cazul unui sistem lichid ulei/apă. Spectrele de conductibilitate permit compararea identităţii diferitor şarje de emulsii pe baza unor curbe de comparare. Datorită reproductibilităţii bune a spectrelor de conductibilitate, metoda propusă este adecvată pentru evaluarea calităţii în cadrul controlului de calitate.

Brandau, R. şi Bold, K. W., Pharm. Ind., **40**, nr. 1, ian. 1978 p. 78—80.

Contribuţii la coeficienţii de activitate termodinamici individuali ai speciilor de ioni în soluţii de electrolit de înaltă concentraţie. După consideraţii introductive asupra importanţei coeficienţilor de activitate individuali ai speciilor de ioni, se discută indicaţiile din literatură privind determinarea acestor coeficienţi în soluţii de electroliţi concentrate. Pe baza a două lucrări anterioare, se calculează coeficienţii de activitate individuali ai ionilor în soluţii apoase de halogenuri alcaline, de hidroxizi alcalini, de acizi halogenaţi şi de acid percloric, pînă la concentraţii ridicate, la 25°C. Se discută variaţia coeficienţilor de activitate individuali ai ionilor cu concentraţia. Coeficienţii de activitate individuali ai ionilor alcalini în soluţii de cloruri alcaline scad de a Li^+ la Cs^+, în timp ce cei ai ionilor Cl^- trec printr-un minim în seria de la LiCl spre CsCl, la KCl. Coeficienţii de activitate individuali, în soluţii 9 M, ai ionilor H^+ cresc de la HCl spre HI de la $\gamma_{H^+(HCl)} = 14{,}75$ kg/mol la $\gamma_{H^+(HI)} = 931{,}3$ kg/mol; coeficientul de activitate individual al ionilor Cl^- este aproape de 5 ori mai mare decît cel al ionilor I^-. Relaţiile în soluţii de electrolit concentrate, precum şi valoarea şi variaţia cu concentraţia a coeficienţilor de activitate individuali se discută în lumina unui model al interacţiunii coulombiene.

Ferse, A., Z. Chem., **18**, nr. 1, ian. 1978, p. 8—15.

Determinarea lui $\Delta H^0_{f\,298}$ (C_6F_5Br, g) din studiul combustiei brompentafluorbenzenului în oxigen şi calculul lui D [C_6F_5—Br]. S-a determinat entalpia de formare a brompentafluorbenzenului prin utilizarea metodei de combustie directă, care a fost aplicată la hexafluorbenzen, la octafluortoluen şi la iodpentafluorbenzen. În general, pentru acest tip de compuşi se utilizează o bombă căptuşită cu platină, dar în lucrarea de faţă s-a adoptat o bombă din oţel. Combustia brompentafluorbenzenului în bomba de oţel duce la formarea de CO_2, CF_4, F_2, Br_2 şi BrF_5. Utilizînd un exces de oxigen de 10 ori mai mare decît cel necesar, raportul molar mediu $CO_2:CF_4$ este de $7{,}29 \pm 0{,}07$ S-a obţinut un bilanţ de materiale corespunzător pentru carbon, fluor şi brom. S-a combinat valoarea $\Delta H^0_{f\,298}$ (C_6F_5Br, g) = $-711{,}6 \pm 16{,}7$ kJ·mol^{-1} ($-170{,}1 \pm 4{,}0$ kcal·mol^{-1}) cu valoarea $\Delta H^0_{f\,298}$ (C_6F_5, g) = $-387{,}4$ kJ·mol^{-1} ($-92{,}6$ kcal·mol^{-1}) şi $\Delta H^0_{f\,298}$ (Br, g) = 111,7 kJ·mol^{-1} (26,7 kcal·mol^{-1}) pentru a obţine valoarea de 435,9 kJ·mol^{-1} (104,2 kcal·mol^{-1}) pentru D[C_6F_5—Br].

Krech, M. J., Can. J. Chem., **55**, nr. 24, dec. 1977, p. 4222—4226.

Luminescenţa electrochimică a compuşilor organici. Transferul electronic între radicalii ionici sau radicalii obţinuţi pe cale electrochimică ai compuşilor organici luminescenţi deschide o cale directă şi uneori eficace pentru realizarea de stări singlet, triplet, de excimeri sau exciplecşi. Utilizarea practică, ca surse de lumină, a acestora este frînată pînă în prezent mai cu seamă de reactivitatea chimică foarte mare a particulelor participante, bogate în energie. Numeroasele cercetări privind luminescenţa electrochimică au permis adîncirea şi lărgirea cunoştinţelor asupra proprietăţilor radicalilor ionici şi ale stărilor excitate, precum şi asupra proceselor de transfer al electronilor şi al energiei.

Pragst, F., Z. Chem., **18**, nr. 2, febr. 1978, p. 41—50.

Măsurarea grosimii locale a straturilor subţiri amorfe şi policristaline cu microscopul electronic. Pentru determinarea prin microscopie electronică a grosimii locale a straturilor subţiri, autorii au folosit transmisia dedusă indirect din măsurarea difracţiei în unghi mare. La determinarea grosimii după această metodă, difracţia Bragg nu interferă, aşa încît intensitatea electronică transmisă de probele policristaline prezintă o dependenţă exponenţială de grosimea de masă ρD a probei, în domeniul grosimilor de masă cuprinse între 0,3 şi 170 μg/cm^2. Autorii au determinat dependenţa transmisiei de masa atomică şi de numărul atomic al stratului cercetat şi au extins formula analitică obţinută şi asupra straturilor multicomponente. Precizia determinării ρD este de ±3%, iar reproductibilitatea ei este mai bună de 0,5%.

Iljin, N. P. şi Pozsgai, I., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 510—514.

Relaţia dintre temperatura de umectare a silicagelului cu apă şi compoziţia chimică a suprafeţei acestuia. Pornind de la ipoteza că variaţia căldurii de umectare cu apă a silicagelului, care are loc concomitent cu o variaţie a concentraţiei centrilor de adsorbţie (grupe OH şi punţi siloxanice), este proporţională cu concentraţia centrilor de adsorbţie, a fost dedusă o ecuaţie care exprimă această corelaţie. În vederea verificării ecuaţiei, s-au efectuat lucrări experimentale şi s-au determinat valorile căldurii de umectare a probelor de silicagel, obţinute în condiţii de calcinare diferite. S-a obţinut o concordanţă satisfăcătoare între datele

teoretice, deduse prin calcul în urma aplicării ecuației, și datele experimentale.

Kolker, A. R. și Kolțov, S. I., J. Fiz. Him., **52**, nr. 1, ian. 1978, p. 55—59.

Perspective noi în domeniul chimiei suprafeței și al catalizei. În rezolvarea problemelor care stau în fața cercetătorului ce se ocupă de chimia suprafețelor — natura speciilor prezente la suprafață, posibilitatea distingerii unei specii de alta, comportarea chimică a unei suprafețe date — un rol important îl au metodele de spectroscopie fotoelectrică. Aplicarea acestor metode și rezultatele obținute sînt expuse și discutate în cazurile: adsorbției CO pe suprafețe metalice, adsorbției NO pe metale, interacțiunii chimice dintre oxigen și metale. În final sînt discutate în rezumat unele aspecte privind natura moleculară a solidelor și rolul reactanților.

Roberts, M. W., Chem. Soc. Rev., **6**, nr. 4, 1977, p. 373—391.

Cinetica procesului de oxidare a sulfitului de magneziu în suspensie apoasă. Unul dintre procedeele de perspectivă de purificare a gazelor reziduale de SO_2 este procedeul magnezial, bazat pe absorbția SO_2 într-o suspensie apoasă de sulfit de magneziu. Studiul cineticii de oxidare a sulfitului de magneziu a arătat că, independent de valoarea *p*H-ului soluției, ionii sulfit se oxidează. După dispariția din soluție a ionilor sulfit, se oxidează ionii pirosulfit, fără să se oxideze ionii bisulfit prezenți în soluție. Au fost calculate valorile constantelor vitezelor de reacție ale proceselor arătate, precum și energiile de activare a acestora. Datele obținute pot fi utilizate pentru proiectarea utilajelor necesare aplicării procedeului magnezial de purificare a gazelor reziduale de SO_2, în particular pentru proiectarea absorberelor cu agitarea intensivă a fazei lichide.

Fedorova, S. K., Alekseeva, L. A. și Gladkii, A. V., J. Pricl. Him., **51**, nr. 1, ian. 1978, p. 23—26.

Activitatea catalitică a membranelor semipermeabile de acetat de celuloză. Membranele de acetat de celuloză au fost utilizate de autori la studiul proceselor de ultrafiltrare în cazul reacțiilor enzimatice catalizate de enzime gelificate pe suprafața membranei. La asemenea membrane, concentrarea enzimei se poate face fie solubilizînd mai întîi enzima într-o soluție de acetat de celuloză, fie solubilizînd-o mai întîi în faza apoasă în care se imersează apoi un film de acetat. Pentru determinarea activității catalitice a enzimei intrapolată în membrană sau gelificată pe membrană s-au ultrafiltrat soluții apoase de *p*-nitrofenilfosfat de sodiu tamponat cu citrat. S-a lucrat în sistem discontinuu, la temperatură de 30°C și la diferite presiuni. Activitatea catalitică a fost măsurată după cantitatea de *p*-nitrofenol netrecută prin membrană. Din concentrația inițială a *p*-nitrofenol și concentrația substratului s-a calculat conversia. A fost urmărită variația conversiei în funcție de presiunea aplicată și de permeabilitatea membranei. Studiul fenomenului nu s-a limitat la hidroliza *p*-nitrofenilfosfatului ci s-a utilizat și un substrat natural, anume 3-glicerofosfat. În ambele cazuri s-a constatat că conversia este funcție de permeabilitatea membranei.

Drioli, E. și Ragosta, G., Chim. Ind. (Milano), **59**, nr. 12, dec. 1977, p. 831—833.

Rolul ingineriei catalizatorilor în exploatarea instalațiilor de acid sulfuric. Firma Monsanto Enviro-Chem. Systems Inc. a elaborat noțiunea de inginerie a catalizatorilor, rolul acesteia fiind de a permite utilizarea economică optimă a V_2O_5 — catalizator. În articol se discută pe larg relațiile dintre patru caracteristici fundamentale ale catalizatorului: activitatea, durata de viață, duritatea sau pierderile la cernere și căderea de presiune și obiectivele urmărite la exploatarea instalației. Se schițează cîteva metode simple de testare a acestor caracteristici ale catalizatorului. În final, se prezintă un chestionar întocmit de specialiștii de la Serviciul de catalize al firmei Monsanto, a cărui completare ușurează venirea în ajutorul beneficiarului catalizatorului.

Donovan, J. R., Smith, R. M. și Palermo, J. S., Sulphur, nr, 131, iul.-aug. 1977, p. 46—50.

INGINERIE CHIMICĂ

Procesul de cristalizare cu recircularea soluțiilor-mamă. A fost realizat un model matematic care permite întocmirea precisă a bilanțului de materiale al unei instalații de cristalizare, cuprinzînd separarea cristalelor și recircularea unei părți din soluția-mamă. În întocmirea modelului s-a luat în considerație faptul că timpul necesar pentru stabilirea unei stări de echilibru în cristalizorul cu recirculare depinde într-o mare măsură de viteza de recirculare și crește proporțional cu acest factor. În cristalizoarele cu răcire, puritatea cristalelor obținute este practic independentă de cantitatea de cristale separată, precum și de viteza de recirculare. Modelul matematic elaborat poate fi utilizat în proiectarea instalațiilor de cristalizare.

Nývlt, J. și Broul, M., Chem. Prům., **27**, nr. 12, dec. 1977, p. 597—601.

Comportarea dinamică a operațiilor în stadiu de contracurent: comportamentul căldurii. Într-un articol precedent, autorii s-au referit la operații în stadiu de contracurent dezvoltînd o procedură simplă pentru evaluarea comportamentelor compoziției unor curente reziduale asupra variațiilor de compoziție impuse de curentele de alimentare. În acest caz, considerînd modelele de transfer de masă, temperatura este considerată a fi uniformă peste toate seriile de stagii și a fi independentă de timp. În lucrarea de față, este luată în considerare comportamentul variațiilor de temperatură în cazul unei compoziții uniforme. La metoda analizei dinamice aplicate se ține seamă de ambele fenomene: transferul de masă și transferul de căldură. Din modelul matematic al sistemului extins în acest caz pentru a lua în considerare rezistența la transferul de căldură, situația echilibrului termic, adică referitoare la rezistența termică zero, reprezintă un caz aparte. Rezultatele obținute arată că rezistența la transferul de căldură influențează numai în mică măsură comportamentul aceluiași curent asupra disturbanței. În acest caz, este adecvat să se folosească un model de echilibru mai simplu. Pe de altă parte, mărimea rezistenței influențează puternic comportamentul curentului în contrasens. În acest caz, folosirea unui model de echilibru mai simplu nu este propice.

DiCave, S., Marelli, L. și Toro, L., Ing. Chim. Ital., **13**, nr. 11—12, noiembr.-dec. 1977, p. 131—140.

Controlul coloanelor de distilare în prezența unor efecte fluodinamice nestaționare. După o scurtă descriere a modelului matematic adoptat pentru studiul efectuat se prezintă și se discută structura programului de simulare și modul cum acesta este aplicat pentru analiza dinamică a unei coloane de distilare și la studiul unor variate scheme de control, bazate pe logici diferite. Modelul propus permite folosirea unor informații obținute la studiul controlului, în vederea dimensionării aparaturii cu scopul simplificării problemelor de control. În final se arată o aplicare a metodei la studiul ciclului de control al unei coloane de distilare la care, din cauza prezenței unor efecte fluodinamice produse de variațiile curenților în coloană, nu se pot obține rezultate controlabile aplicînd alte scheme de control.

Brambilla, A. și Ceola, G. U., Ing. Chim. Ital., **13**, nr. 11—12, noiembr.-dec. 1977, p. 141—151.

Amestecătoare statice și aplicațiile lor în industrie. Un amestecător static, pentru a fi corespunzător din punct de vedere operativ și economic, trebuie să răspundă la o serie de cerințe ca: să nu fie lung, pentru a realiza o amestecare într-un spațiu cît mai mic; să posede o bună capacitate de amestecare; să poată fi utilizat pentru o gamă vastă de viscozități; să prezinte posibilitatea de „scale-up". În articol sînt descrise construcția și funcționarea unui amestecător SME (Stating mixing elements). În continuare, după o scurtă trecere în revistă a aplicațiilor unui amestecător static în diverse domenii, autorul se oprește la descrierea utilizării amestecătoarelor statice la tratamentul apelor, în industria petrochimică, la prelucrarea materialelor plastice și a fibrelor sintetice.

Gardini, M., Chim. Ind. (Milano), **59**, nr. 12, dec. 1977, p. 853—857.

COROZIUNE

Protecţia anticorosivă a construcţiilor de beton din sol. (Estimarea unor cercetări efectuate timp de 10 ani). Cercetările demonstrează că rezistenţa la sulfaţi a diferitelor cimenturi depinde în mod specific de compoziţia cimentului. Betoanele saturate preparate din ciment Portland S 54 şi din cimenturi conţinînd aproximativ 40% zgură de furnal, în conformitate cu prevederile privind tehnologia betoanelor, pot fi utilizate în ape freatice conţinînd 400—4000 mg/l sulfat, desigur cu condiţia ca apa freatică să nu conţină alte componente agresive. În apele freatice cu conţinut mediu de sulfaţi pot fi utilizate şi cimenturile Portland cu un conţinut de circa 20% zgură de furnal. Cercetările demonstrează importanţa utilizării betonului saturat şi permit o mai bună precizare a compoziţiei optime a betonului necesar în condiţiile date în sensul că, în locul proporţiei minime de ciment cerute pînă acum pentru fiecare compoziţie, devine posibil calculul conţinutului necesar de ciment în funcţie de granulometria (conţinutul de goluri) celorlalte adaosuri.

Medgyesi, I., Toroczkayné Versál, G. şi Ujhelyi, J., Korróziós Figyelö, **18**, nr. 1, 1978, p. 10—15.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii în domeniul acizilor polifosforici. IV. Influenţa impurităţilor din acid asupra proprietăţilor acizilor polifosforici. Autorii au studiat influenţa impurităţilor din acidul polifosforic de extracţie asupra proprietăţilor fizico-chimice ale produsului, pe de o parte pe baza datelor din literatură, pe de altă parte pe cale experimentală. Cercetările au fost efectuate cu acizi conţinînd fier, aluminiu şi magneziu. Ei au stabilit că repartiţia componentelor acidului polifosforic este modificată în mod aparent de impurităţi, dat fiind că acestea au un efect de diluant în sistem. Se relatează şi asupra efectului impurităţilor de a mări densitatea şi vîscozitatea, precum şi de a coborî punctul de congelare.

Gór Nagy, S., Bésán, J., Flóra, T. şi Szánto, A., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 10, oct. 1977, p. 515—523.

Studiul procesului de descompunere a clorurii feroase în condiţii dinamice. Procesul de descompunere a soluţiilor de clorură feroasă prezintă o deosebită importanţă, din punctul de vedere al posibilităţilor de recuperare a acidului clorhidric, concomitent cu obţinerea unor oxizi de fier cu caracteristici superioare. Studiul, efectuat în condiţii dinamice, a reacţiei:

$$2FeCl_2 + 2H_2O + 1/2O_2 = Fe_2O_3 + 4HCl$$

a demonstrat că este posibilă realizarea totală a procesului, la temperaturi de 300—400°C. Se dă schema instalaţiei de laborator folosite experimental.

Sîrkina, I. G., Uleankina, G. S., Goichman, I. D. şi Kraşeninnikova, A. A., J. Pricl. Him., **51**, nr. 1, ian. 1978, p.14—17.

Descompunerea termică şi explozia percloratului de amoniu în vapori de acid percloric. S-a studiat influenţa vaporilor de acid percloric asupra diferitelor faze ale descompunerii catalitice şi necatalitice a percloratului de amoniu. S-a arătat că pînă şi prezenţa a $1 \cdot 10^{-3}$ moli acid percloric în gazul purtător exercită o acţiune accelerator considerabilă asupra descompunerii percloratului de amoniu, influenţînd în schimb foarte puţin gradul de descompunere. După cum arată cercetările făcute cu microscopul, prezenţa vaporilor de acid percloric a intensificat formarea nucleelor. În concordanţă cu aceasta, dacă vaporii de acid percloric au fost trecuţi peste proba de perclorat de amoniu la sfîrşitul perioadei de inducţie a descompunerii sau în faza de accelerare, efectul de accelerare observat era foarte redus. S-a constatat că acidul percloric se descompune pe suprafaţa reziduului de descompunere a percloratului de amoniu, la 240—260°C, cu o viteză măsurabilă. Aceste rezultate confirmă mecanismul propus pentru chimia formării şi creşterii nucleelor la descompunerea percloratului de amoniu. Acidul percloric favorizează şi descompunerea catalitică a percloratului de amoniu, constatîndu-se un efect deosebit de puternic în prezenţa oxidului de cupru. Efectul a fost mai puţin pronunţat în cazul prezenţei ZnO şi a ionilor de argint.

Solymosi, F. şi Börcsök, S., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 481—486.

Purificarea aluminei tehnice de Na_2O conţinut ca impuritate prin adăugare de modificator. Alumina tehnică conţine uzual Na_2O sub formă de aluminat de sodiu, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$. Conţinutul de Na_2O, care, conform normativelor pentru alumină, poate atinge 0,5%, se reflectă negativ asupra caracteristicilor materialelor refractare pe bază de alumină. Autorii au elaborat un sistem de purificare a Al_2O_3, bazat pe umectarea aluminei cu o soluţie de $MgCl_2$. Are loc reacţia:

$$Na_2O \cdot 11Al_2O_3 + MgCl_2 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3 + 2NaCl + 10Al_2O_3.$$

La temperatura de sinterizare a ceramicii aluminoase, NaCl se evaporă practic total, obţinîndu-se produse finite cu caracteristici superioare.

Kainarski, J. S., Orlova, I. G. şi Degteareva, E. V., Izv. AK. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 1, ian, 1978, p. 128—131.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Obţinerea telurului de înaltă puritate printr-un procedeu combinat. În vederea obţinerii telurului de înaltă puritate s-a folosit o metodă combinată, care constă, în esenţă, din două etape. În prima etapă se face o distilare în vid, timp de 4—5 ore, la temperatura de 530—550°C, la o presiune reziduală de $1 \cdot 10^{-3}$ torr; iar în a doua etapă are loc condensarea repetată a telurului obţinut în etapa anterioară, într-un curent de hidrogen purificat. În zona de volatilizare se menţine o temperatură de 900°C, iar în cea de condensare, o temperatură de 450—470°C. Aplicînd procedeul combinat, s-a obţinut un produs cu o puritate de 99,999% Te.

Kogtev, P. M., Hacişvili, V. I. şi Mozdokeli, T. G., Izv. AK. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 1, ian. 1978, p. 40—42.

Studiul interacţiunii $CuCr_2Se_4$ cu unele săruri. În ultimii ani se acordă un interes deosebit calcogenurilor cromitice cu structură de spinel, compuşi care prezintă o îmbinare valoroasă a caracteristicilor lor electrice cu cele magnetice, ceea ce face ca ele să aibe largi perspective de utilizare tehnică, în particular în construcţia calculatoarelor electronice. S-a cercetat interacţiunea $CuCr_2Se_4$ cu o serie de săruri (CuI, $CdCl_2$, NaCl, CuBr) şi cu amestecuri de săruri ($PbCl_2$-$CaCl_2$, $PbCl_2$-$CdCl_2$). A fost pusă la punct o metodă pentru obţinerea $CuCr_2Se_4$ prin cristalizare spontană din topituri de săruri.

Cerniţina, M. A., Kalinnikov, V. T. Babiţina, A. A. şi Emelianova, T. A., J. Neorg. Him., **23**, nr. 1, ian. 1978, p. 77—80

Studiul sistemului SnSe-Ga(In)Se. S-au cercetat, prin metodele analizelor fizico-chimice, diagramele de echilibru ale sistemelor InSe—SnSe şi GaSe—SnSe. S-a stabilit că sistemele cercetate sînt cvasi-binare, de tip eutectic, avînd domenii largi de soluţii solide formate din compuşi iniţiali. Au fost determinaţi parametrii de reţea ai compuşilor cercetaţi în funcţie de variaţiile compoziţiei sistemelor. S-a stabilit că lărgimea termică a zonei interzise a soluţiilor solide cercetate este proporţională cu compoziţia lor chimică.

Dovletov, K., Marhuda, I. A., ,Ankin, A. V. şi Aşirov, A. Izv. Ak. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali **14**, nr. 1, ian. 1978, p. 33 —35.,

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeul Bergbau-Forschung pentru desulfurarea gazelor de ardere. Legislaţiile cu privire la menţinerea aerului în stare pură impun o limită la emisia de SO_2 din gazele de ardere. În R.F.G. există trei procedee de desulfurare a gazelor de ardere, două din ele pe cale umedă şi unul — procedeul Bergbau-Forschung — pe cale uscată. La acest din urmă procedeu, descris în articol, fixarea de SO_2 pe adsorbant se face în două etape: întîi are loc adsorbţia de SO_2, oxigen şi vapori de apă din gazele de ardere pe adsorbant, după care se produce reacţia de conversie a SO_2-lui în acid sulfuric, care este reţinut în porii sistemului adsorbantului. Regenerarea se face pe cale termică, prin încălzire în domeniul de temperaturi de 250—700°C, ceea ce conduce la o reacţie de descompunere în SO_2 rămas fixat pe cărbunele adsorbantului, CO_2 şi vapori de apă. Produsele acestui tratament sînt un gaz cu 25—30% vol. SO_2 şi un adsorbant regenerat. Esenţialul în procedeul descris este un adsorbant cu o mare capacitate de adsorbţie pentru SO_2 la temperaturi între 120 şi 150°C, o cinetică lentă de adsorbţie, o slabă reactivitate faţă de oxigen şi o mare rezistenţă mecanică. Cel mai adecvat în acest sens s-a dovedit cărbunele activat. Bioxidul de sulf obţinut în proces poate fi lichefiat, adsorbit în acid sulfuric concentrat sau redus la sulf elementar, ultimul aspect dovedindu-se cel mai adecvat. Sînt descrise etapele fundamentale ale procesului, instalaţiile prototip existente şi prevederi pentru viitor.

Knobloch, K., Jüntgen, H. şi Peters W., Erdöl u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, **31**, nr. 1, ian. 1978, p. 36—39.

Reciclarea acidului sulfuric. Soluţie la o problemă incomodă de depozitare a deşeurilor. Articolul trece în revistă diferitele tipuri de deşeuri, din care ar fi de dorit să se recupereze acidul sulfuric, precum şi metodele adecvate în acest scop. Principalele surse de deşeuri conţinînd sulfaţi şi acid sulfuric sînt: industria îngrăşămintelor fosfatice, sulfatul de amoniu, decapările din industria oţelului, industria TiO_2, industria petrolieră, industriile de explozivi şi de materiale plastice. Cel mai simplu procedeu de reciclare a acidului sulfuric epuizat este concentrarea lui, care se poate realiza în aparate de distilare cu încălzire indirectă sau directă, ori în concentratoare sub vid, cu o treaptă sau două. În instalaţiile de regenerare a acidului sulfuric are loc, în principiu, o descompunere a acidului în SO_2 şi vapori de apă, reoxidarea SO_2 şi transformarea lui în acid sulfuric prin procedeul de contact. O extindere a principiului de regenerare a acidului sulfuric o constituie obţinerea lui din sulfaţi (gips, $FeSO_4 . 7H_2O$). Se dau scheme tehnologice şi principii constructive.

Connor, J. M., Sulphur, nr. 131, iul.-aug. 1977, p. 39—45.

Utilizarea industrială a alunitelor. II. Cu privire la tratamentul termic şi recuperarea sărurilor de potasiu. Prin descompunerea termică a mineralelor alunitice urmată de un proces de extragere rezultă o soluţie bogată în săruri de potasiu şi un reziduu care poate fi prelucrat după un procedeu Bayer modificat, în vederea obţinerii aluminei. La acest proces nu au fost însă lămurite unele aspecte fundamentale, care au fost studiate în continuare de autori. În acest scop au folosit două probe de alunite cu 90, respectiv 87% alunită. Compoziţia mineralogică a probelor a fost stabilită după curbele DTA şi TG, care au fost folosite şi pentru urmărirea comportamentului la încălzire a mineralului. Descompunerea termică a alunitei, reprezentată teoretic prin ecuaţia chimică:

$$2KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow K_2SO_4 + 3Al_2O_3 + 3SO_3 + 6H_2O$$

a fost efectuată în atmosferă inertă, oxidantă şi reducătoare. S-a constatat că temperaturile optime pentru dezoxidrilare şi, respectiv, reducere sînt 550 şi 750—800°C; căldurile de descompunere sînt cuprinse între 350 şi 400 kcal/kg, din care 55—60% sînt necesare pentru dezoxidrilare; descompunerea termică este mai eficace în mediu reducător; pentru extragerea eficientă a sărurilor de potasiu, leşierea trebuie efectuată pe un reziduu provenit de la un mineral tratat în cuptor la 800°C şi folosind apă la circa 90°C.

Glavarini, C. şi Lombardi, G., Chim. Ind. (Milano), **59**, nr. 12, dec. 1977, p. 834—838.

Demineralizarea apei cu ajutorul unor coloane de mare eficienţă cu schimbători de ioni. Uzual, demineralizarea apei prin schimb ionic se realizează în coloane cu un strat fix de ioniţi. În lucrarea prezentată este descrisă o instalaţie experimentală prevăzută cu coloane cu schimbători de ioni, care funcţionează în contracurent cu apa. Principiul de funcţionare a coloanelor este următorul: se realizează o mişcare ascendentă a soluţiei, cu o viteză suficientă, pentru a ridica stratul de schimbători de ioni şi de a-l presa de filtrul situat în partea superioară a coloanei. În etapa următoare, se reduce viteza soluţiei, stratul de schimbători de ioni coboară, o parte din acesta fiind evacuată pentru regenerare. Prin alternarea celor două etape de lucru se poate realiza o demineralizare eficientă, într-un proces continuu, care se pretează la automatizare.

Medvedev, G. A., Gorşkov, V. J., Muraviov, D. N., Ferapontov, N. B. şi Kasparova, O. O., J. Pricl. Him., **51**, nr. 1, ian. 1978, p. 96—100.

Metode matematice pentru optimizarea stabilităţii unor medicamente. I. Metodele de optimizare sînt cunoscute în special în inginerie chimică, unde problematica complexă nu poate fi rezolvată de multe ori decît cu ajutorul unor asemenea metode. Şi în farmacia galenică metodele de optimizare dobîndesc o importanţă crescîndă întrucît, din motive biofarmaceutice, se tinde spre recepturi optime. Dar, deşi în ultimii ani au apărut diferite lucrări de optimizare a unor proprietăţi farmaceutico-tehnologice, tratarea problemei de optimizare a stabilităţii medicamentelor nu a fost dezvoltată pe larg. Autorul articolului arată că această optimizare este mai mult sau mai puţin extensivă, funcţie de medicament şi de formularea acestuia. Sînt discutate toleranţele şi condiţiile secundare ale noţiunii de optim de stabilitate, precum şi funcţiile şi parametrii de scop.

Stricker, H., Pharm.-Ind., **40**, nr. 1, ian. 1978, p. 70—73.

Determinarea practică rapidă a stării de reticulare a straturilor subţiri. Capacitatea tehnică şi mecanică a benzilor magnetice se bazează pe o tehnologie de producţie deosebit de fină şi pe o structură a stratului depus. Ca urmare, multă atenţie trebuie acordată controlului stării de reticulare a straturilor în timpul producţiei. Pentru aceasta, procedeele uzuale de determinare a gradului de reticulare nu corespund cerinţelor. Metoda propusă de autor se bazează pe faptul că straturile depuse pe benzi se desfac brusc atunci cînd benzile sînt imersate într-un solvent convenabil. Durata necesară pentru acesta depinde de temperatura solventului şi de gradul de reticulare a stratului. Ca măsură pentru gradul de reticulare se consideră aşa-numita temperatură de gonflare, adică temperatura la care desfacerea stratului are loc după 10 secunde. Duratele de desfacere a straturilor sînt determinate la mai multe temperaturi şi înregistrate logaritmic faţă de reciproca temperaturii absolute a solventului. Dreptele obţinute permit normarea valorilor măsurate. Metoda propusă este suficient de sensibilă pentru un domeniu larg de grade de reticulare. Perturbări pot interveni numai atunci cînd se modifică grosimea stratului, grosimea suportului de strat sau suprafaţa foliilor. Metoda fiind rapidă, poate fi aplicată cu succes la urmărirea proceselor de întărire care se desfăşoară foarte repede. Sînt discutate şi alte avantaje ale metodei, precum şi limitele aplicării ei.

Schilffarth, K. Ch., Farbe Lack, **84**, nr. 1, ian. 1978, p. 13—15.

Unele direcţii de utilizare a sitelor moleculare pe bază de cărbune. Se prezintă date privitor la utilizarea diferitelor materiale cărbunoase drept site moleculare, în particular pentru separarea azotului şi oxigenului din aer. S-a stabilit că printr-un tratament termic adecvat se pot obţine, atît din cărbunii cocsificabili, cît şi din cei necocsificabili, site moleculare care reţin selectiv oxigenul din aer. Diferite tipuri de cărbuni modificaţi au fost folosiţi de asemenea drept suport pentru catalizatorii metalici (platină), utilizaţi în reacţiile de hidrogenare a hidrocarburilor.

Tengler, S. şi Gierulska, D., Chemik (R.P.P.), **30**, nr. 12, dec. 1977, p. 370—373.

LACURI ŞI VOPSELE

Formarea de pelicule în vopsele anorganice pe bază de pulbere de zinc. Vopselele anorganice pe bază de praf de zinc sînt, practic, sisteme formate din două componente în care praful de zinc şi adaosurile sale se găsesc totdeauna sub formă de pulbere iar liantul este reprezentat prin tipul de sticlă solubilă, lichidă. Indiferent dacă liantul este format din silicaţi alcalini sau silicaţi de etil, produsul final, adică filmul aderent pe oţel, de exemplu, are aproximativ aceeaşi formulă brută. Este descris chimismul formării unor asemenea pelicule, precum şi determinarea rezistenţei interne a acestora prin metoda cu tvist-o-metru. Se face o comparaţie între comportarea vopselelor anorganice pe bază de praf de zinc şi acoperirile numai cu zinc (zincări). În final sînt prezentate pe larg proprietăţile şi aplicaţiile vopselelor anorganice pe bază de praf de zinc.

Schmid, E. V., Farbe Lack, **84**, nr. 1, ian. 1978, p. 16—18.

Pulberea de cuarţ lamelar — proprietăţile sale şi utilizările drept material de umplutură şi material de umplutură reactiv. Recent a fost descoperit în SUA un zăcămînt de un milion de tone de pulbere de cuarţ lamelar, aşa-numitul novaculit. Este vorba de un mineral cristalin cu peste 99% SiO_2, din care 60% din formaţia geologică are o granulaţie sub 74 μm şi 40% prezintă o granulaţie sub 43 μm. Datorită acestei granulaţii fine, mineralul nu mai trebuie măcinat ci se poate folosi ca atare ca material de umplutură în industria vopselelor, lacurilor, cauciucurilor şi materialelor plastice. Prin reacţii chimice ale tipurilor de novoculit cu titanaţi şi silani funcţionali, la interfaţa materialului de umplutură, rezultă o serie de produse, aşa-numitele materiale de umplutură reactive Novakup. Silanizarea cauzează reacţii la interfaţa cu liantul ales, ceea ce face pulberea de cuarţ deosebit de adecvată pentru vopsele. Novoculitul, ca atare cît şi sub formă tratată, permite obţinerea unor vopsele cu proprietăţi superioare: rezistenţa mecanică mărită, consum redus de liant, abrazivitate redusă la duritate mai mare, în comparaţie cu alte vopsele similare, din care cauză cele două tipuri de materiale de umplutură sînt deosebit de adecvate pentru lacuri anticorosive.

Rautenberg, H. J., Farbe Lack, **84**, nr. 1, ian. 1978, p. 19—23.

CHIMIE ORGANICĂ

Organoboraţii în chimia organică: întrebuinţările alchenil-, alchinil- şi ciano-boraţilor ca intermediari în sinteze. Prepararea relativ uşoară a organoboranilor a condus la un studiu extensiv al proprietăţilor lor chimice, evidenţiindu-se multe reacţii de o mare valoare în chimia organică de sinteză. În articol sînt expuse numeroase sinteze, grupate după natura produsului obţinut: sinteze de alchine (mono-, di- şi poliine), sinteze de alchene (terminale, disubstituite, trisubstituite, tetrasubstituite, mecanism şi stereochimie în formarea alchenelor), sinteze de cetone şi sinteze de alcooli. Articolul cuprinde o bibliografie vastă, în cea mai mare parte din ultimii patru ani, oglindind actualitatea temei.

Cragg, G. M. L. şi Koch, K. R., Chem. Soc. Rev., **6**, nr. 4, 1977, p. 393—412.

Rolul oxidării polienice în degradarea termooxidativă a PVC. Polienele formate în cursul degradării termice a pulberii de PVC se oxidează cu uşurinţă chiar la temperaturi apropiate de 100°C. În cursul oxidării, din probele conţinînd poliene se scindează cantităţi însemnate de HCl, în comparaţie cu probele de PVC netratate. Viteza de scindare a HCl ajunge la o valoare staţionară, atît la probele netratate, cît şi la cele supuse unei degradări preliminare, după ce a trecut printr-o perioadă iniţială, care se micşorează odată cu creşterea temperaturii; în acelaşi timp, concentraţia polienelor şi a peroxizilor devine şi ea staţionară. La temperatura obişnuită a degradării PVC (peste 170°C), durata perioadei nestaţionare este doar de cîteva minute, astfel încît valoarea considerată în general drept viteză iniţială de scindare a HCl este în realitate viteza staţionară a degradării termooxidative a PVC. Această viteză este de aproximativ trei ori mai mare decît cea a degradării termice. Pe baza rezultatelor obţinute şi a datelor din literatură s-a întocmit modelul mult simplificat al degradării termooxidative a PVC.

Nagy, T. T., Kelen, T., Turcsányi, B. şi Tüdös, F., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 486—490.

Sinteza şi proprietăţile agenţilor de îndulcire. Cercetările pentru obţinerea de noi agenţi sintetici de îndulcire, ieftini, netoxici şi fără valoare nutritivă, s-au intensificat de la retragerea din consum a ciclamatului, în 1970. Articolul realizează o expunere generală a celor mai recente tendinţe manifestate în cercetarea din acest domeniu şi conţine o examinare completă a tuturor claselor de agenţi de îndulcire. Sînt prezentaţi îndulcitorii naturali: glicirhizina, steviosida, proteinele cu gust dulce, acidul clorogenic şi cinarina, perilactina, osladina, filodulcina, îndulcitorii din fructul chinez „Lo Han Kuo", zaharoza clorurată, dihidrocalconele. Pentru fiecare compus se menţionează descoperitorul, provenienţa, intensitatea gustului în comparaţie cu zaharoza, structura chimică şi, unde este cazul, reacţiile de sinteză.

Îndulcitorii nenutritivi sintetici prezentaţi sînt: derivaţi ai acidului sulfamic, sulfamaţi ciclici, esteri dipeptidici, triptofani, tiazolo[2, 3-*b*]-a-triazoli, derivaţi ai tetrazolului şi, ultimul, acidul carboxilic 3, 4-dihidro-3-hidroxi-2-(1H-indol-3-ilmetil)-1-metil-piperidină-4. Pentru fiecare compus sau clasă de compuşi se expun succesiunea etapelor de sinteză, unele proprietăţi ale agentului de îndulcire. Nici unul dintre aceşti îndulcitori nu satisface cerinţele faţă de un îndulcitor ideal, unul dintre motivele principale ale acestei situaţii fiind lipsa unei înţelegeri depline a mecanismului prin care se afirmă senzaţia de dulce.

Crammer, B. şi Ikan, R., Chem. Soc. Rev., **6**, nr. 4, 1977, p. 431—365.

MEDICAMENTE

3-Terţiar amino-1-ariloxi- sau aril-propani şi-propan-2-oli şi unii compuşi înrudiţi. S-a stabilit că 3-N-fenil-piperazinil-1-fenil- sau fenoxi-propan-2-olii posedă diverse şi semnificative tipuri de activităţi farmacologice ceea ce necesită cunoaşterea relaţiilor structură—activitate. În acest scop au fost sintetizaţi 1-ariloxi-, tiofenoxi-, anilino- şi aril-3-*terţ.*-amino-propanoli prin condensarea 2,3-epoxipropanilor corespunzători cu amine adecvate. Produsele obţinute sînt amino-2-propanoli 3-substituiţi. Majoritatea 1-ariloxi-2,3-epoxipropanilor şi 1-tiofenoxi-2,3-epoxipropanilor au fost sintetizaţi din fenoli, naftoli, tiofenoli sau aniline şi epiclorhidrină, iar 1-arilamino-3-terţ.-aminopropan-2-olii au fost sintetizaţi prin reacţia dintre aminele corespunzătoare cu 1-arilamino-3-clorpropan-2-oli. Sînt discutate acţiunea substituentului la inelul fenilic şi oxifenilic, precum şi modificarea grupei hidroxil în funcţie de relaţia structură chimică / acţiune farmacologică.

Gupta, R. C., Mukerji, S., Chatterjee, S. K., Shri Nivas Rastogi, Nitya Anand, Dube, M. P., Sur, Jr., R. N., Mukerji, K. C. şi Scrimal, R. C., Arzneim.-Forsch., **28(I)**, nr. 2, febr. 1978, p. 241—246.

Cercetări de cinetică de reacție cu privire la formarea N-nitrozoefedrinei in vitro și in vivo. Substanțele active N-nitrozabile din medicamente pot reprezenta o sursă neneglijabilă de pericole la aplicarea lor pe cale bucală. Ca urmare trebuie să se țină seamă de influențele activante ale unor factori la formarea unor asemenea N-nitrozoderivați. În articol este descrisă sinteza N-nitrozoefedrinei din sulfat de efedrină și azotit de sodiu în mediu de acid clorhidric. Randamentul reacției este 93,95% față de cel teoretic, în condițiile optime de reacție. S-a urmărit stabilitatea nitrozaminei la iradiere cu lumină ultravioletă, influența *p*H-ului asupra desfășurării reacției dintre sulfat de efedrină și acid azotos în vederea găsirii unui *p*H optim, dependența conversiei de concentrația în azotit și influența acidului ascorbic, cafelei în pulbere, etanolului, acidului citric, condensatului de fum de țigarete, glucozei și amestecului (10: 1) ciclamat/zaharină asupra reacției dintre sulfat de efedrină și acid azotos. Testele cu animale au arătat că N-nitrozoefedrina poate fi detectată în ser după aplicarea pe cale orală a sulfatului de efedrină împreună cu azotit de sodiu.

Kinavi, A. și Schuster, T., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28(I)**, nr. 2, febr. 1978, p. 219—225.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Structura și funcționarea unei fabricații raționale de rășini poliesterice. După prezentarea pe scurt a naturii și proprietăților rășinilor poliesterice, se descrie o instalație industrială, intrată recent în funcțiune. Caracteristica acestei instalații de fabricație este structura ei vertică. În afară de depozitul de materii prime, dispozitivele de transport și de dozare, instalația constă în esență dintr-un reactor, un condensator tubular ușor înclinat, două dispozitive de separare, dispozitivul de sublimare, cu rol concomitent de stație de repartiție în vid, și pompa de vid. Structura și reglarea temperaturii în deflegmator permite o apreciabilă scurtare a duratei de fierbere; faptul că în deflegmator nu se produce practic nici o condensare de apă și agent circulatoriu cauzează concomitent o apreciabilă economie de materie primă și de energie. Structura generală a instalației de reacție, condițiile de supraveghere și dirijare a operațiilor permit o conducere exactă a operațiilor și prin aceasta o producție reproductibilă de rășini poliesterice de calitate superioară.

Kaiser, H., Farbe Lack, **84**, nr. 1, ian. 1978 p, 23—27.

Resorcina — utilizări, producție, fabricație. În prezent, producția mondială de resorcină se situează sub necesitățile de consum. Principalele utilizări industriale ale resorcinei, conform datelor statistice prezentate, sînt: producția cleiurilor (pentru lemn și pentru anvelope), industria coloranților, industria farmaceutică. Pe plan mondial, cei mai mari producători sînt: S.U.A., R.F.G, Italia, Franța, Anglia, Japonia.

Procedeul de producere aplicat în majoritatea uzinelor actuale se bazează pe sulfonarea benzenului pînă la acid *m*-benzendisulfonic, urmată de tratarea acestuia cu carbonat de sodiu. Dintre procedeele noi, se apreciază ca fiind de perspectivă procedeul bazat pe oxidarea *m*-diizopropilbenzenului.

Klosowicz, R., Chemik (R.P.P.), nr. 12, dec. 1977, p. 367—369.

PETROCHIMIE

Oxidarea *n*-parafinelor la alcooli secundari. Se descrie procedeul lui Nippon Shokubai pentru fabricarea alcoolilor secundari prin oxidarea *n*-parafinelor. Acești alcooli polietoxilați manifestă proprietăți detergente foarte bune, asemenea alchilfenolilor polietoxilați, și au performanțe superioare față de alcoolii primari polietoxilați. Procedeul realizează următoarele etape: oxidarea, recuperarea parafinelor, recuperarea și tratarea acidului boric (catalizator), recuperarea și purificarea alcoolilor, etoxilarea cu trei moli de etoxil/mol de alcool, etoxilarea ulterioară la lungimea dorită a lanțului polietoxilic. Materia primă este constituită din *n*-parafine C_{10}—C_{16}, obținute din fracțiunea de petrol sau motorină. Se întrebuințează însă și o fracțiune mai îngustă, C_{12}—C_{14}. Fiecare etapă este discutată pe larg, de asemenea proprietățile produsului final și aspectele economice.

Kurata, N. și Koshida, K., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 1, ian. 1978, p. 145—151.

Combinarea producerii de etilenă cu producerea de acetilenă, pentru atingerea unui preț de cost mai scăzut. Sînt analizate cauzele care au determinat înlocuirea acetilenei prin etilenă, ca materie primă dominantă în industria petrochimică. Prin analiză economică s-au calculat prețurile de transfer ale acetilenei și etilenei în funcție de materia primă întrebuințată, de prețul acesteia și de tehnologia aplicată. În cele mai economice procese de fabricare a etilenei (piroliza benzinei) și acetilenei (cracarea în flacără submersă, BASF), un rol important îl au produsele secundare, mai cu seamă în cazul producerii etilenei. Pentru fabricarea acetatului de vinil din etilenă și din acetilenă, este posibil ca acetilena să devină mai atractivă, dacă tendința remarcată pînă acum în creșterea prețului motorinei (materie primă pentru piroliză) ar continua.

Verde, L., Riccardi, R. și Moreno, S., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 1, ian. 1978, p. 159—164.

Obținerea olefinelor. Datorită schimbărilor intervenite în economia mondială, economicitatea uzinelor de olefine este determinată în primul rînd de cheltuielile de investiție și de prețul materiei prime. Drept consecință, spectrul materiilor prime se lărgește necontenit, întinzîndu-se de la etan la țiței. Pe baza unor condiții tehnice și economice, tendința care se întrevede pentru viitorul apropiat este construirea unor uzine adecvate prelucrării flexibile a benzinei și a motorinei. În afară de aceasta, în Europa se construiesc uzine de piroliză pentru valorificarea fracțiunii de etan a surselor de gaze naturale. Este de așteptat ca legătura dintre industria de prelucrare a țițeiului și obținerea olefinelor să devină tot mai strînsă. Direcțiile de dezvoltare a tehnicii implică elaborarea cuptoarelor tubulare cu temperatura tot mai ridicată și cu durata de staționare tot mai mică, dar un obiectiv al acestei dezvoltări este și transmisia termică directă, prin abur supraîncălzit sau oxidare parțială. În consecință, pare probabil ca, în următorii 15 ani, materia primă cea mai importantă a chimiei olefinelor să rămînă etilena.

Németh, A., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 10, oct. 1977, p. 539—544

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea zincului în prezența cadmiului cu ajutorul 3-fenil-1-(*o*-nitrofenil)-3-oxitriazenei. Majoritatea metodelor de determinare a zincului și cadmiului în cazul prezenței lor simultane, se bazează pe separarea prealabilă a celor două elemente. Autorii au elaborat o nouă metodă, care permite determinarea zincului în prezența cadmiului, chiar în cazul cînd conținutul de Cd depășește de 1700 ori pe cel de zinc. Determinarea zincului se face cu ajutorul 3-fenil-1-(*o*-nitrofenil)-3-oxitriazinei, colorant acid, solubil în soluții alcaline diluate, cu formare de sare colorată în roșu intens. La valori de *p*H = 9—11, indicatorul formează un complex colorat cu zincul, la un raport molar Me: HR = = 1: 2. Se descrie metoda de analiză.

Peatnițki, I. V., Klibus, A. H., Korotkaia, E. D. și Antonova, N. N., J. Analit. Him., 33, nr. 1, ian. 1978, p. 44—50.

Determinarea spectrofotometrică a elementelor pămînturilor rare din subgrupa ceriului în precipitate de oxalați. A fost pusă la punct o metodă spectrofotometrică de determinare pentru Ce, Pr, Nd, Sm, Eu și Gd direct din precipitatele de oxalați, prin solubilizarea acestora în acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA). În urma dizolvării

se formează complecşii metalelor respective cu anionii acidului oxalic şi EDTA, la un raport molar 1:1:1. Prin titrarea excesului de EDTA se determină suma elementelor din subgrupa ceriului. Cantitatea de La se determină prin diferenţa dintre rezultatele titrării şi a determinării spectrofotometrice.

Mişcenko, V. T., Ovcear, L. A., Poluektov, N. S. şi Alexandrova, N. N., J. Analit. Him., **33**, nr. 1, ian. 1978, p. 71—76.

Analiză indirectă, prin absorbţie atomică, a etambutolului. Diclorhidratul de etambutol este un agent chemoterapeutic oral foarte obişnuit. În articol este descrisă o metodă simplă şi rapidă pentru determinarea acestui produs în preparate farmaceutice. Principiul metodei propuse constă în formarea unui complex chelatic între etambutol şi ioni de cupru în mediu de hidroxid de sodiu. Acest chelat este extras cu etil-metil-cetonă în care se determină apoi conţinutul de cupru prin spectroscopie atomică de absorbţie. S-a constatat că absorbanţa complexului etambutol-cupru este analogă linear cu concentraţia de etambutol mai mare de 400 μg/ml. Precizia metodei propuse este mai mare decît la analiza colorimetrică uzuală. Metoda mai prezintă avantajul că nu necesită reactivi speciali, iar aparatura este obişnuită. Ea este deosebit de adecvată pentru analize de serie.

Kovatsis, A. V. şi Tsougas, M. A., Arzneim.-Forsch./Drug. Res., **28(I)**, nr. 2, febr. 1978, p. 248—250.

Electrozi cu enzime. Electrodul cu enzime (EE) a fost definit ca un sensor cu strat de enzime, care provoacă reacţia de formare a unui produs, ce poate fi determinat. Principiile teoretice ale EE sînt tratate pe baza a trei procese parţiale: difuziunea substratului în stratul de enzime: reacţia enzimatică; difuziunea unuia din compuşii formaţi prin strat spre suprafaţa electrodului şi reacţia cu acesta. Electrozii cu enzime utilizaţi în practică se împart după tipul electrodului de măsurare în amperometrici şi potenţiometrici. Problemele ivite la folosirea EE privesc stabilitatea enzimelor şi liniaritatea urmărită a relaţiei semnal-concentraţia substanţei analizate. Pe baza exemplului sistemului glucoză/glucoz-oxidază se discută efectele utilizabile pentru măsurători cu EE: înregistrarea produsului de reacţie (H_2O_2): determinarea concentraţiei glucozei prin intermediul consumului de O_2: determinarea formei de substrat rezultate într-o a doua reacţie enzimatică; măsurarea *p*H-ului; măsurarea directă a substratului. Determinările de concentraţii se fac prin metode staţionare sau cinetice. Sub formă de tabele se enumeră principalii EE întîlniţi în literatură pentru determinarea substratului, cît şi sistemele enzimă-sensor pentru determinarea activităţii enzimelor. Faţă de metodele convenţionale, EE prezintă avantajele unui consum mult redus de enzime şi ale unei durate de lucru mult micşorate. Precizia metodelor enzimatice depinde de substanţele aflate în lichidele fiziologice şi care pot interfera cu reacţiile electrozilor sau ale enzimelor, şi anume, substanţele străine, inhibitorii de enzime şi sistemele redox.

Scheller, F. şi Pfeniffer, D., Z. Chem., **18**, nr. 2, febr. 1978, p. 50—57.

APE REZIDUALE

Îndepărtarea conţinutului de azot al apelor reziduale. I. Metode fizico-chimice. În prima jumătate a acestui articol (format din două părţi) se tratează metodele fizico-chimice ale îndepărtării azotului. Se prezintă metodele de eliminare a amoniacului (stripare), de schimb ionic selectiv, precum şi de clorurare pînă la punctul de rupere (= punctul de scădere maximă a clorului rămas în apă). Se face remarca că, în Ungaria, în afară de metoda schimbului ionic selectiv, celelalte două procedee nu au fost experimentate nici măcar la scară de laborator. Deşi minereul zeolitic necesar schimbului ionic selectiv, clinoptilolitul, se găseşte şi în Ungaria, aplicarea în practică a metodei nu este de aşteptat pentru viitorul apropiat, din cauza lipsei de soluţionare a regenerării. Pe baza unor date din literatura americană se face un calcul economic privind estimarea cheltuielilor totale ale diferitelor procedee, constatîndu-se că, nici sub aspectul economicităţii, nici sub cel al cheltuielilor, nu este superioară vreo metodă celorlalte. Alegerea metodei folosite este determinată de avantajele şi dezavantajele ei, respectiv de condiţiile locale date.

Dobolyi, E., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 10, oct. 1977, p. 532—538.

DIVERSE

Probleme legate de organizarea energeticii în industria chimică. În industria chimică, o serie de probleme energetice generale implică organizarea corespunzătoare a unor subsisteme energetice, menite să aplice scheme energetice economice şi eficiente, care să contribuie la o gospodărire economică a resurselor energetice naţionale. Sarcina principală a subsistemelor energetice constă în crearea în cadrul fiecărei uzine chimice a unei conduceri centralizate a capacităţilor energetice, legată de automatizarea treptată a proceselor de producţie. Aplicarea acesteia se poate realiza în etape.

Ksiazkiewicz, S., Chemik (R.P.P.), **30**, nr. 12, dec. 1977, p. 363—366.

Tratamentul soluţiilor şi apelor reziduale rezultate la zincarea construcţiilor de oţel. În cursul procesului tehnologic al zincării pe cale ignee a elementelor de construcţie din oţel, proces care implică şi curăţirea chimică a suprafeţei, rezultă diferite soluţii şi ape reziduale. Articolul tratează unele probleme legate de tratarea acestora. În scopul îndepărtării grăsimii şi a uleiului din soluţiile epuizate de la degresarea suprafeţelor de oţel, în afară de reţinerea mecanică a uleiului este indicat şi un tratament chimic, care se poate realiza în mod avantajos prin adăugare în proporţii convenabile de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi lapte de var. Un criteriu important la tratarea cu lapte de var a soluţiilor de decapare clorhidrice epuizate şi a apelor de spălare acide este acela ca *p*H-ul final al soluţiei tratate să fie de 11—12, căci numai în acest caz se asigură separarea totală a ionilor de fier şi zinc. Această condiţie este deosebit de importantă la tratarea vaporilor evacuaţi de pe suprafaţa oglinzii de zinc, vapori care conţin acid clorhidric, zinc, fier şi amoniac. Aceasta din urmă formează cu zincul un ammino-complex, a cărui descompunere este posibilă cu lapte de var numai la *p*H = 12.

Gecsei, G., Korróziós Figyelö, **18**, nr. 1, 1978, p. 16—24.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

*

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Braşov

a large assortment of

*

ORIGINAL COSMETICS

· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

*

OTHER COSMETIC PRODUCTS

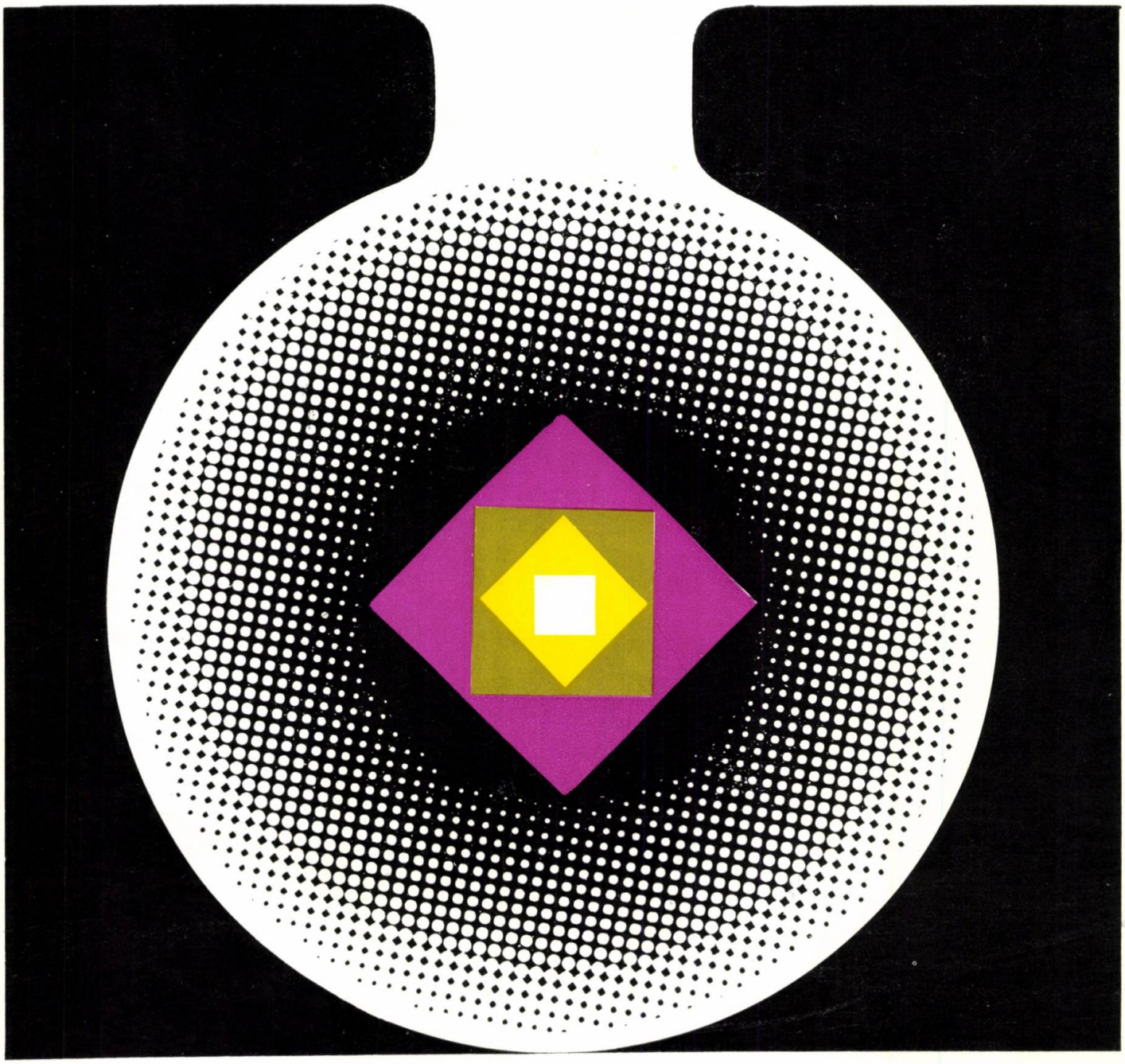
lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

PERFUMERY PRODUCTS

· Cologne water
· toilet water
· perfumes

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; P.O.B.: 525; Telex: 011184 and 011185; Telephone: 16 06 36
Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest—ROMANIA

ROMANIAN DYESTUFFS



A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises which are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Bucharest — Romania • 10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36; Telex: 011184, 011185; P.O.B.: 525

ROMANIAN COSMETIC TOILET SOAPS

The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

Cel mai mare volum...

...cu cea mai mică suprafață este asigurat de acest recipient de presiune pentru gaze inerte, instalat într-una dintre modernele noastre întreprinderi chimice.

Deși nomenclatorul produselor noastre de export este mare, efortul pentru achiziționarea acestora rămîne mic deoarece toate se pot obține dintr-o singură sursă, ca de pildă:

• produse pe bază de uleiuri minerale • produse pe bază de gudron • ceară montană ROMONTA® • mase plastice și articole din mase plastice prelucrate • articole tehnice și chimice speciale • lacuri și vopsele • coloranți organici • produse pentru finisarea textilelor și a pieilor • produse fotochimice.

Solicitați oferta noastră complexă deoarece întregul înseamnă mai mult decît suma componentelor sale.

Industria chimică din R.D.G. — producția unei ramuri la nivel național.

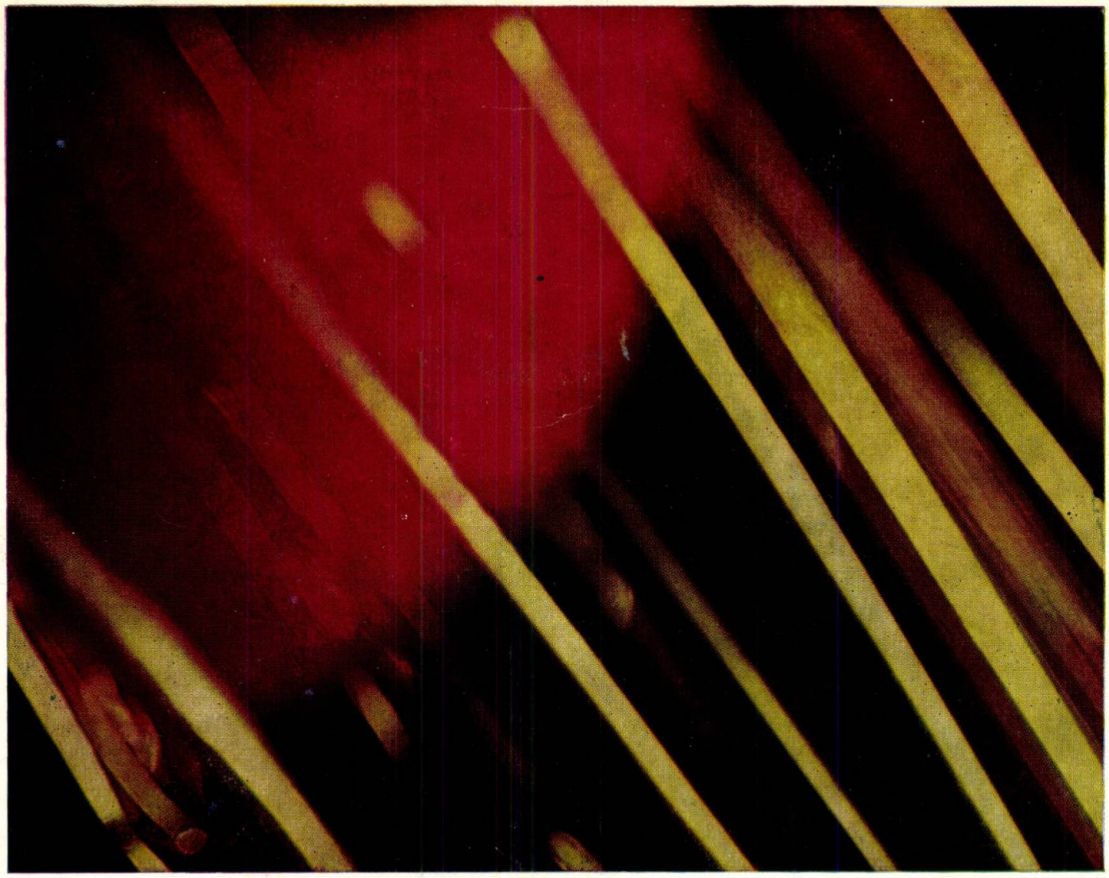
Vă așteptăm la edițiile Tîrgului de la Leipzig, în incinta tîrgului în clădirea de lîngă hala 1, precum și la Dresdner Hof, et. IV.

PUBLICOM

CHEMIE—EXPORT—IMPORT

DDR — 1055 Berlin, Storkower Str. 133
Telex: 112 171 ahbc dd
Deutsche Demokratische Republik

AHB Chemie



ROMANIAN TYRES

"VICTORIA" and "DANUBIANA" trade-marks:

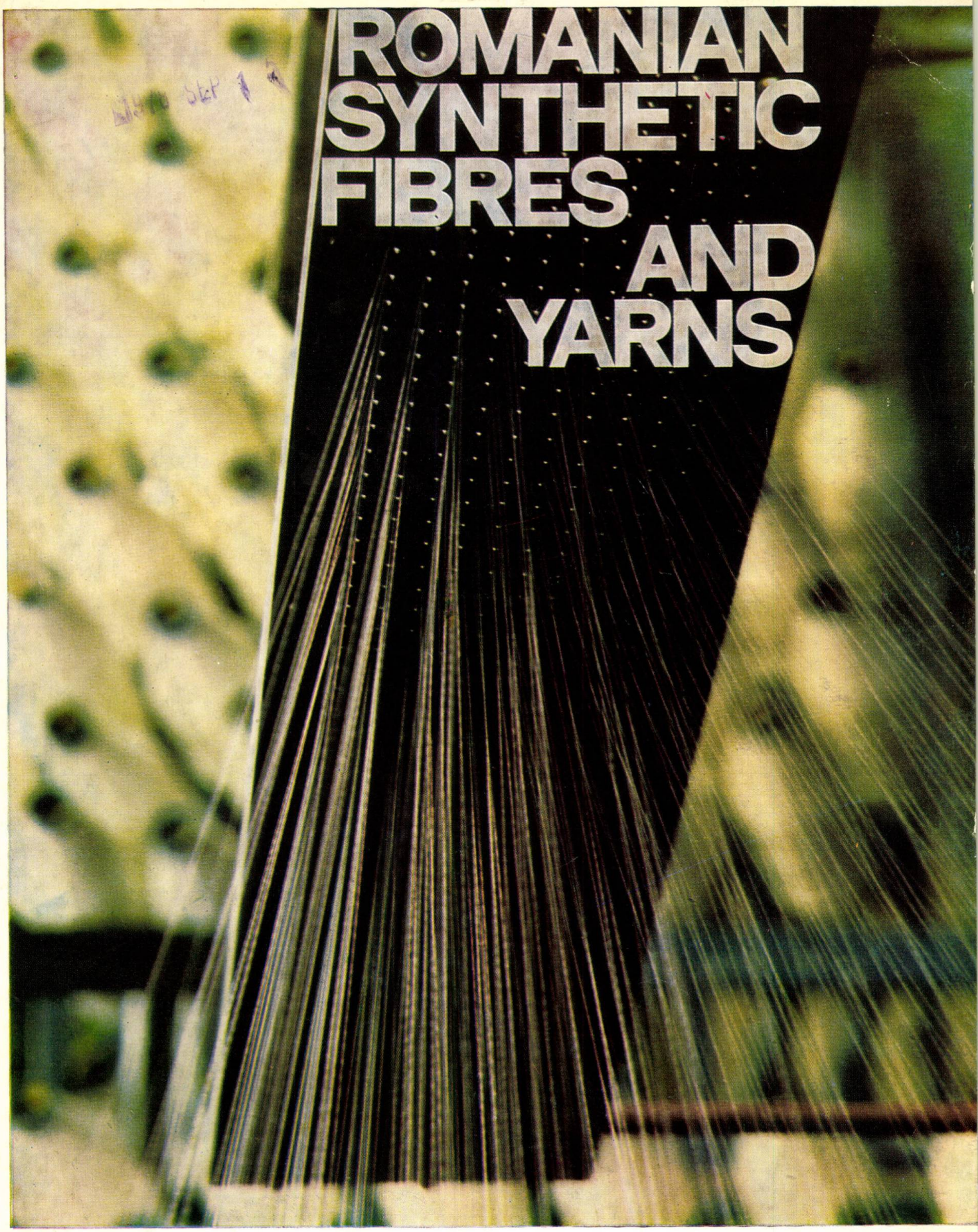
- conventional tyres for motor-cars
- radial tyres for motor-cars, textile/textile, textile/metal and with metalic cord
- conventional tyres for trucks
- radial tyres for trucks, textile/metal, all steel and with metalic breaker
- diagonal tyres for trucks
- tyres for trucks and agricultural machines
- tyres for plant transport means

The products are exported through

DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Splaiul Independenței • Bucharest — ROMANIA
Telephone: 49 50 10, 49 50 60; Telex: 11489. 11748, 11842, 10074 DANAZ-R; P.O.B.: 3915



MELANA®	polyacryle fibres
RELON®	polyamide fibres and yarns
TEROM®	polyester fibres and yarns
DUNATEX PP®	polypropylene fibres

Exporter: DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA